



TITLE:

バッチ蒸留プロセスの省エネルギー構造と動的最適操作(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

野田, 賢

---

CITATION:

野田, 賢. バッチ蒸留プロセスの省エネルギー構造と動的最適操作. 京都大学, 2001, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2001-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3183553>

RIGHT:

# バッチ蒸留プロセスの 省エネルギー構造と動的最適操作

2000 年

野田 賢

# 目次

## 第 1 編 シミュレーションによるバッチ蒸留プロセスの 動的最適操作の導出と分離性能評価

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 既往の研究	2
1.2.1 バッチ蒸留プロセスにおける検討課題	2
1.2.2 バッチ蒸留プロセスの構造と操作	4
1.2.3 化学プロセスの動的最適化手法	6
1.3 本論文の構成	8
第 2 章 化学プロセスの動的最適化手法	11
2.1 緒言	11
2.2 化学プロセスの動的最適化問題	11
2.3 動的最適化問題の変数離散化による定式化	13
2.3.1 状態変数、操作変数の離散化	14
2.4 多変数最適化問題の数値計算法	17
2.4.1 従来の SQP 法	17
2.4.2 簡約ヘッセ行列を用いた rSQP 法	19
2.5 結言	23
第 3 章 バッチ蒸留プロセスの最適構造と最適操作	25
3.1 緒言	25
3.2 バッチ蒸留プロセスの操作法	26
3.2.1 濃縮部型塔・回収部型塔の操作法	26
3.2.2 全還流型塔の操作法	28
3.3 バッチ蒸留プロセスの動的モデル	29
3.3.1 濃縮部型塔の動的モデル	31
3.3.2 回収部型塔の動的モデル	31

3.3.3 全還流型塔の動的モデル .....	32
3.4 2成分系分離の最適操作 .....	34
3.4.1 問題設定と結果 .....	34
3.4.2 気液平衡関係と分離性能 .....	39
3.4.3 還流量最適化の効果 .....	40
3.4.4 全還流型塔の優位性 .....	43
3.5 3成分系分離の最適操作 .....	44
3.6 還流槽への製品貯留を考慮した濃縮部型塔の最適操作 .....	49
3.7 結言 .....	52
<b>第4章 多重効用型バッチ蒸留システムの最適操作</b> .....	<b>53</b>
4.1 緒言 .....	53
4.2 多重効用型バッチ蒸留システム .....	56
4.2.1 多重効用型バッチ蒸留システムの装置構造と操作法 .....	56
4.2.2 多重効用型バッチ蒸留システムの動的モデル .....	58
4.2.3 3成分系分離の最適操作 .....	61
4.2.4 4成分系分離の最適操作 .....	64
4.3 結言 .....	67
<b>第2編 バッチ蒸留プロセスの最適運転支援システムと パイロットプラントを用いた蒸留実験</b> .....	
<b>第5章 MEBAD のパイロットプラントを用いた多成分系蒸留実験</b> .....	<b>69</b>
5.1 緒言 .....	69
5.2 パイロットプラントの基本構成 .....	69
5.3 パイロットプラントのスタートアップ手順 .....	73
5.4 パイロットプラントを用いた3成分系蒸留実験 .....	75
5.5 結言 .....	76
<b>第6章 近赤外分光法を用いたバッチ蒸留プロセスのオンライン製品組成推定</b> .....	<b>77</b>
6.1 緒言 .....	77
6.2 近赤外分光法の測定原理と組成推定モデルの構築 .....	78
6.2.1 ランベルト・ベールの法則 .....	78
6.2.2 統計的手法に基づく組成推定モデル .....	79
6.3 NIR をバッチ蒸留プロセスに適用する際の問題点 .....	80
6.3.1 対象プロセスと測定装置 .....	80
6.3.2 吸収スペクトルの温度依存性 .....	82

6.4 測定温度変化に対する推定モデル構築法 .....	84
6.4.1 吸収スペクトル測定実験 .....	84
6.4.2 測定温度条件が推定精度に及ぼす影響 .....	85
6.4.3 組成推定モデルの入力波数選択法 .....	87
6.4.4 測定温度条件を入力に加えた組成推定モデル .....	90
6.5 推定モデル構築のためのサンプル収集実験計画法 .....	90
6.5.1 サンプル収集実験の効率化 .....	90
6.5.2 信頼度関数の導入 .....	91
6.5.3 クラスタ分析による重み係数の決定 .....	92
6.5.4 信頼度の分布 .....	94
6.5.5 信頼度に基づくサンプリング条件決定法の有効性 .....	95
6.6 結言 .....	98
<b>第7章 バッチ蒸留プロセスの最適運転支援システムの開発</b> .....	<b>99</b>
7.1 緒言 .....	99
7.2 バッチ蒸留プロセスの最適運転支援システム .....	100
7.2.1 最適運転支援システムの基本構成 .....	100
7.2.2 組成測定サブシステム .....	100
7.2.3 組成推定・モデルパラメータ更新サブシステム .....	101
7.2.4 動的最適化サブシステム .....	102
7.2.5 制御サブシステム .....	104
7.2.6 最適運転支援システムのパイロットプラントへの実装 .....	105
7.2.7 パイロットプラントの物理モデル .....	106
7.3 最適運転支援システムを用いた蒸留実験 .....	108
7.3.1 全還流型塔による2成分系蒸留実験 .....	108
7.3.2 MEBAD による3成分系蒸留実験 .....	114
7.4 結言 .....	118
<b>第8章 結論</b> .....	<b>119</b>
<b>謝辞</b> .....	<b>123</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>125</b>



## 第 1 編

シミュレーションによる

バッチ蒸留プロセスの

動的最適操作の導出と分離性能評価

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究の背景

多成分混合溶液から純粋な製品を得る蒸留プロセスは、化学工学において最も重要な単位操作の 1 つであり、かつエネルギー多消費型の単位操作でもある。平成 11 年度の蒸留工学会の調査によれば、国内の化学工場全体の消費エネルギーに占める蒸留工程の割合は平均 34% である。したがって、化学プラントの省エネルギー化について検討する場合には、プラント内の蒸留工程の効率を上げることが重要な課題となる。

蒸留プロセスはその運転状態から、連続蒸留とバッチ蒸留の 2 つに大別することができる。連続蒸留は蒸留塔への原料供給および製品抜き出しを連続的に行う方法で、大量生産に向いているため、現在の化学プラントの分離・生成工程の多くが複数の連続蒸留塔から構成されている。一方、バッチ蒸留は原料を間欠的に供給し分離する方法で、1 塔で多成分の分離が可能であり、分離すべき成分数の増加や処理量の変動に対して高い柔軟性を有する。しかしながら、バッチ蒸留は連続蒸留に比べ一般に消費エネルギーが大きいといわれ、これまでのその適用範囲は製薬などの少量生産分野に限られていた。

しかし、近年の化学産業における、小数の製品を大量に製造する従来の生産形態から顧客のニーズに応じて多品種の製品を少量生産するという新しい生産形態への移行の中で、様々な変動に柔軟に対応しうるバッチ蒸留が再び注目され始めている。また、少量生産に限らず従来連続蒸留で処理されていた大量生産の分野においても、塔の有効利用の観点から連続蒸留をバッチ蒸留に置き換えるという問題解決へのアプローチがなされている。同じく平成 11 年度の蒸留工学会の調査によれば、現在の国内の化学工場における連続蒸留とバッチ蒸留の比はおよそ 9 : 1 であるが、10 トン／日程度の少量生産の比率が年間 10% 以上増加していることが報告されており、今後バッチ蒸留の比率が上昇する可能性がある。

バッチ蒸留の利点を実際の生産現場で活かすためには、低エネルギー消費型の新たなバッチ蒸留プロセス装置の設計（ハード面）と効率の良い運転法（ソフト面）の両面から研究を行う必要がある。これまでに、バッチ蒸留プロセスの最適構造・最適操作に関する多くの研究がなされてきたが、依然として難しい問題が残されている。その理由として、以下のような点が挙げられる。

## (i) バッチ蒸留プロセスの装置構造、操作の自由度の大きさ

バッチ蒸留プロセスでは単に2成分系混合溶液を分離するだけでも、様々な装置構造や操作法が考えられる。また、最適構造問題と最適操作問題は密接に関連するため、それぞれを独立に検討することができない。

## (ii) バッチ蒸留操作の非定常性

バッチ蒸留プロセスは本質的に非定常プロセスであるため、その最適操作問題は動的最適化問題となる。化学プロセスのモデルは多数の微分方程式、代数方程式から構成され、その動的最適化問題に対する決定的な解法は確立されていない。

そこで本論文では、上記の問題点を踏まえ、バッチ蒸留プロセスの最適構造と最適操作に関する研究を行った。

## 1.2 既往の研究

## 1.2.1 バッチ蒸留プロセスにおける検討課題

現在、化学産業界で一般に広く用いられているバッチ蒸留プロセスは、Fig. 1-1に示す濃縮部型塔（Rectifying Column）である。濃縮部型塔では、NC成分を含む原料を、1塔でそれぞれ純成分に分離することができる。一方、連続蒸留塔で同じ分離を行うためにはNC-1塔が必要である。

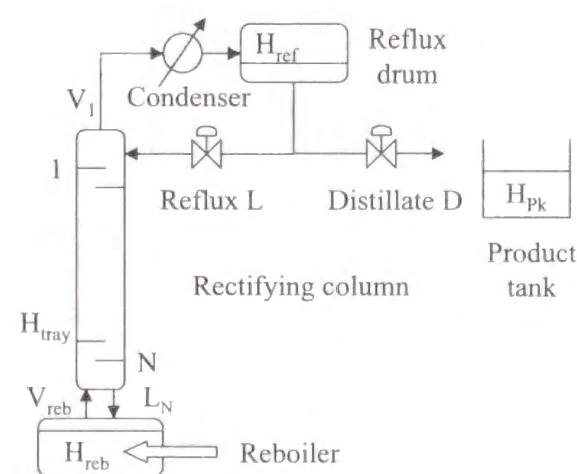


Fig. 1-1 Rectifying batch distillation column

濃縮部型塔は、主としてリボイラー槽、カラム本体、還流槽から構成される。濃縮部型塔の操作は以下のように行う。まず、原料をリボイラー槽に仕込んだ後、炊き上げを開始し全還流で運転する。還流槽組成が低沸製品スペックを満たした時点で、還

流槽からの製品抜き出しを開始する。製品槽内の液が製品スペックを満たさなくなった時点で抜き出し槽を切り替え、スロップカット（スペックを満たさない抜き出し液）を抜き出す。以後、沸点の低い順に、塔頂から製品、スロップカットの抜き出しを行う。リボイラーの高沸成分組成が製品スペックを満たした段階で蒸留終了となる。

以上のように、濃縮部型塔の操作はスタートアップ期間、製品抜き出し期間およびシャットダウン期間という3つの期間に大別される。スタートアップ期間、シャットダウン期間については操作の自由度はほとんどないが、製品抜き出し期間については以下に示す様々な操作法が考えられる。

## (1) 還流量一定操作

製品抜き出し中、還流量をある一定値に維持し続ける。留出液組成は時々刻々と変化する。一般に広く用いられる操作法。

## (2) 留出液組成一定操作

製品抜き出し中、留出液組成が製品スペックで一定となるよう還流量を操作する。還流量は時間と共に増加する。

## (3) 最適還流操作

ある評価指標の下で還流量を最適に操作する。このとき、留出液組成や還流量は時々刻々と変化する。評価指標としては、蒸留時間最短化、製品量最大化、利益最大化などがある。

バッチ蒸留プロセスでは、装置構造と操作法が密接に関連しているため、いずれかを独立に議論することはできない。バッチ蒸留プロセスの最適構造と最適操作について検討する際に着目すべき点は以下の通りである。

## (i) 装置構造

カラム、製品タンク、還流槽、リボイラー槽、コンデンサーの結合方法。それぞれ1つである必要はなく、複数からプロセスが構成されていても良い。また、装置のどの部分にフィードを供給し、どの部分から製品を抜き出すかも装置構造の問題となる。

## (ii) 操作方法

前節で説明したように、バッチ蒸留プロセスでは様々な操作法が考えられる。同一の装置構造に対しては、最適操作がその他の操作法に比べ優れているのは当然であるが、どのような分離条件で最適化の効果が大きく、どのような分離条件では逆に最適化の効果が小さいのか検討しなければならない。最適化の効果が小さいのであれば、あえて最適操作をする必要がなく、より操作の簡単な方法を選択すべきである。また、バッチ蒸留プロセスでは、製品分離時に製品スペックを満たさないスロップカットが生じる。このスロップカットを廃棄するのか、もしくは



は次回のバッチ蒸留へのフィードに混ぜ合わせ再度分離するのかによっても最適な操作法が変わる。

### (iii) 制御方法

最適な操作法を実際のバッチ蒸留プロセスで実現するために、どのような制御構造を取るべきかも重要な問題である。例えば、留出液組成および缶出液組成を制御するのに、還流量、炊き上げ蒸気量をそれぞれ操作する制御法がある。また、バッチ蒸留プロセスでは、時間と共にプロセスの状態が変化するため、非定常操作となる。このような場合には、同じ制御構造の中で制御パラメータを変更するという可能性もある。

### (iv) 測定方法

バッチ蒸留プロセスでは、製品スペックとして製品組成が与えられることが多いが、測定が困難であることや測定時間が長いため、組成が直接制御変数とされることは少ない。しかしながら、バッチ蒸留プロセスの最適運転を実現するためには製品組成をオンラインで測定する必要がある、新たな組成の測定手法の開発が必要である。

## 1.2.2 バッチ蒸留プロセスの構造と操作

バッチ蒸留プロセスの構造と操作法に関する研究は古くから行われているが、新たな展開を見せたのは Robinson と Gililand (1950) の研究からである。Robinson と Gililand は、従来の濃縮部型塔 (Rectifying column) とは異なり、Fig. 1-2 の中央に示すような塔底から製品を高沸な順に逐次抜き出す回収部型塔 (Stripping column) を提案した。一方、Treybal (1970) らは、Fig. 1-2 の右端に示す全還流で製品を還流槽内に貯留しながら分離する全還流型塔 (Total reflux column) を提案した。この操作法では、還流槽ホールドアップを物質収支から決まる値で一定に維持するという簡単な操作で製品を分離することができる。これを、従来の操作法に対してホールドアップ一定操作と呼ぶ。

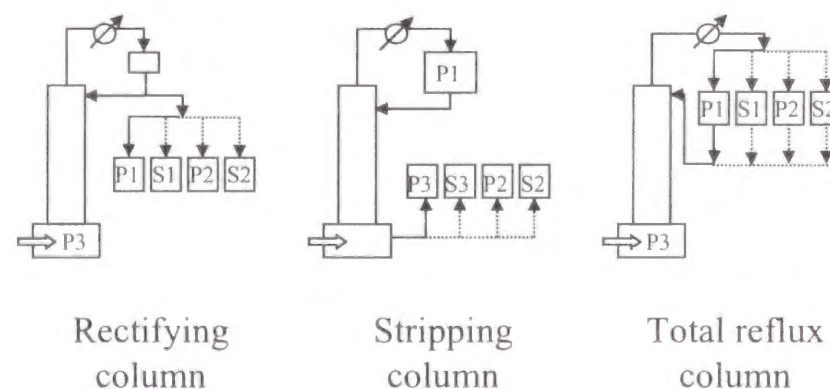


Fig. 1-2 Three types of batch distillation column

Sorensen と Skogestad (1994) は、全還流型塔の新たな操作法として従来の操作法を拡張した Cyclic Operation を提案し、この操作法によって最適操作に近い操作を実現できることを明らかにした。Cyclic Operation では、還流槽内への製品充填、全還流運転、還流槽内からの製品抜き出しという Operation Phase を Cyclic に行うことで製品を逐次分離する。

以上の研究は、主としてバッチ蒸留プロセスの操作法を対象としたものであったが、その他にバッチ蒸留プロセスの装置構造自体を変えて、省エネルギー性を改善しようという研究がある。そのアイディアの一つが、Fig. 1-3 の左図に示すバッチ蒸留プロセスのヒートインテグレーションである。このプロセスでは、2つのバッチ蒸留プロセスのリボイラーとコンデンサーをヒートインテグレーションすることによって、2つのバッチ蒸留を別々に単独で行うのに比べ消費エネルギーの削減が可能となる。Hasebe ら (1996) は、このヒートインテグレーションしたバッチ蒸留プロセスを拡張した、Fig. 1-3 の右図に示す中間タンクを有する複合型バッチ蒸留プロセス (Complex Batch Distillation Column) を提案した。複合型バッチ蒸留プロセスでは、中間タンクに原料を供給し、塔頂、塔底から不純物を分離しながら中間タンク内に製品を濃縮する。Hasebe らは、複合型バッチ蒸留プロセスによる3成分系分離のシミュレーションを行い、複合型バッチ蒸留プロセスが従来型のバッチ蒸留プロセスに比べ省エネルギー性に優れることを示した。また、複合型バッチ蒸留プロセスの最適操作について検討した結果、塔頂、塔底から製品を抜き出さずに全還流運転によって分離を行う操作法が最適であることを示した。

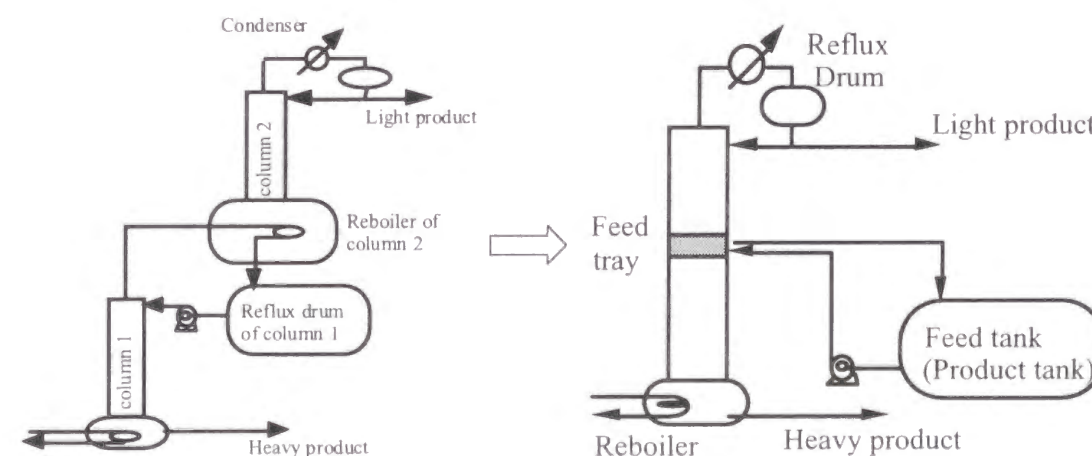


Fig. 1-3 Heat integration of two batch distillation columns (left) and complex batch distillation column (right)

より多成分の混合溶液の分離を複合型バッチ蒸留プロセスで分離するためには、中間タンクの数を増やせばよいが、中間タンクが増えると塔高が高くなりすぎるという



問題が生じる。そこで Hasebe ら (1995) は、カラムを中間貯留槽の部分で複数に分割した Fig. 1-4 に示すバッチ蒸留プロセスを提案した。このバッチ蒸留プロセスは、 $M$  塔のカラムが連結した構造からなり、それぞれのカラム下の製品タンクに最大  $M+1$  成分の製品を同時に分離濃縮することができる。このバッチ蒸留プロセスでは、リボイラー槽に供給した熱が複数のカラムで何度も繰り返し利用されるため、これを多重効用型バッチ蒸留システム (Multi-Effect Batch Distillation system: MEBAD) と呼ぶ。

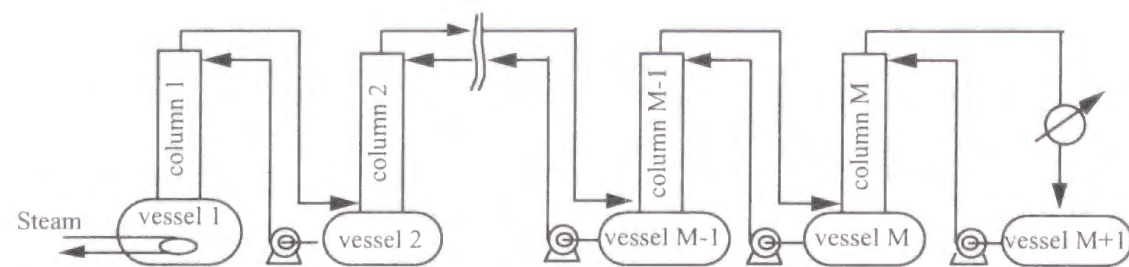


Fig. 1-4 Multi-Effect Batch Distillation System (MEBAD)

Skogestad ら (1997) は、同様な中間タンクを有するバッチ蒸留プロセスについて、多成分系の同時分離を行うための制御系を提案し、シミュレーションによりその有効性を確認している。また Wittgen ら (1999) は、中間タンクを有するバッチ蒸留プロセスの温度制御系を提案し、ラボスケールのバッチ蒸留実験により提案した制御系が有効であることを示した。

さて、これまで様々な構造を有するバッチ蒸留プロセスが提案されてきたが、個々の蒸留塔の最適操作については検討されているものの、構造毎に最適操作を導出し、分離性能を総合的に評価、比較した研究はない。また、最適操作の導出では、簡易的なモデルを用いたり、最適操作プロファイルに制約を付加したり、必ずしも厳密な最適操作となっていなかった。そこで本研究では、様々な構造を有するバッチ蒸留プロセスに対して最適操作を導出し、それぞれの分離性能の比較を行った。最適なバッチ蒸留プロセスの構造と操作は分離条件にも依存するため、分離条件と最適構造、最適操作の関係についても検討した。また、本研究では、次節で説明する動的最適化手法を用いることで、詳細なプロセスモデルに基づく厳密な最適操作の導出を行っている。

### 1.2.3 化学プロセスの動的最適化手法

前節では、バッチ蒸留プロセスの最適構造および最適操作についての既往の研究を中心に解説した。ここで重要になるのが、いかなる手法を用いてバッチ蒸留プロセスの最適操作プロファイルを導出するかである。

従来、化学プロセスの動的最適化問題には、Euler の変分法や Pontryagin の最大原理が適用されてきた。しかし、化学プロセスの動的最適化問題では、最適解が満た

すべき必要条件あるいは十分条件を解析的に解くことは困難であるため、多くのケースでは最適解の導出が困難であった。現在、化学プロセスの動的最適化手法として最も注目されているのは、状態変数と操作変数を離散点で近似することで、もともとの動的最適化問題を非線形計画問題として定式化し最適解を得る方法である。この手法を、変数離散化による動的最適化手法と呼ぶ。

Alkaya ら (1999) は、変数離散化による動的最適化問題へのアプローチとして、操作変数のみを離散化する方法 (Sequential Approach) と、操作変数および状態変数を離散化する方法 (Simultaneous Approach) があるとしている。Sequential Approach とは、プロセスシミュレータとオプティマイザーを別々のプログラムとして用意し最適解を求める方法である。オプティマイザーは操作条件をシミュレータに与え、シミュレータは与えられた操作条件でシミュレーションにより評価値を求め、再度オプティマイザーはその結果をもとに操作条件を更新する。この方法の利点は、初期値設定が簡単に行えることや、更新途中の解であっても必ず実行可能解となっている点である。しかし、シミュレーションとオプティミゼーションを繰り返し計算して最適解を求めるため、最適解に至るまでに必要な計算時間が長くなる。したがって、Sequential Approach は、オフラインでの化学プロセスのデザインや解析などに用いられるケースが多い。一方、Simultaneous Approach は、状態変数と最適化変数の両方を離散化し、操作変数の最適解と状態変数の時間変化を同時に求める方法である。この方法では、問題のサイズが非常に大きくなるため、大規模な問題に対応できる最適化手法が必須である。しかし、解の探索過程でシミュレーションを繰り返し行う必要がないため計算時間の短縮化が期待できる。

Cuthrell ら (1987) は、状態変数および操作変数をラグランジュ多項式で近似することで、動的最適化問題に含まれる微分方程式制約を代数方程式に変換し、原問題を多変数最適化問題に帰着させる方法を提案した。この理由は、多変数最適化問題の解法には優れた数理計画的な手法がすでに開発されており、比較的容易に最適解を求めることができるためである。その一例が、各反復において原問題を近似した 2 次計画問題を逐次解き最適解を求める方法である。この手法を逐次 2 次計画法 (Successive Quadratic Programming: SQP 法) と呼ぶ。

しかし SQP 法では、変数の数が増加するにつれてヘッセ行列の計算に必要となるメモリーが急激に増大し、計算に要する時間が長くなる。しかし、一般に化学プロセスの動的最適化問題は、変数の数だけでなく制約条件の数も多いため、実際の探索の自由度は小さい。Schmid (1993, 1994) らはこの点に着目し、簡約ヘッセ行列を用いた最適化手法 (Reduced Hessian SQP: rSQP) を提案している。この手法を用いることによって、大規模な化学プロセスの動的最適化問題をよりコンパクトに取り扱えるようになった。本研究では、この rSQP 法を用いてバッチ蒸留プロセスの最適操作プロファイルを導出している。

最適操作を導出することができれば、次は現実のプラントへ求めた最適操作プロファイルを適用することになる。しかし、オフラインで導出した最適操作プロファイル



を、直接現実のプラントへ適用することはできない。なぜならば、動的最適化問題で用いたプロセスモデルと現実のプラント間のモデル化誤差や、実プラントへの外乱が存在するため、操作を続けると徐々にプロセスが動的最適化計算で求めた状態変化から乖離するためである。そこで、何らかの手法によってこの状態変化のずれを補正する必要がある。このような問題に対して Ruppen ら (1997) は、プロセス状態をフィードバックし、動的最適化計算をくり返し行うことで、最適操作プロファイル逐次修正する手法を提案した。また、開発したシステムをラボスケールの Pyrrole のアセチル化反応器に適用し、その有効性を確認している。しかし、Ruppen らが用いた反応器は非常に小さなプロセスであるため、彼らの手法を現実規模の化学プロセスに直接適用できない。そこで本研究では、現実規模のバッチ蒸留プロセスのパイロットプラントに適用することのできるオンライン最適運転支援システムを開発した。また、開発したシステムをパイロットプラントに実装し、蒸留実験によりその有効性を検証した。これまでに、多くの研究者によってバッチ蒸留プロセスの最適構造、最適操作に関する研究が行われてきた。しかしながら、たとえ優れた操作法が導出されたとしても、現実のプラントに適用できなければ意味がない。本研究では、実プラントでの検証までを視野に入れ、バッチ蒸留プロセスの最適運転を実現するためのトータルなシステム開発を目指した。

### 1.3 本論文の構成

本論文は、本章を含め全 8 章から構成されている。

第 2 章では、本研究でバッチ蒸留プロセスの最適操作の導出に用いた、変数離散化による化学プロセスの動的最適化手法について解説する。

第 3 章では、複数の異なる構造を有するバッチ蒸留プロセスを対象に、種々の分離条件下での最適操作パターンを導出し、最適化の効果および各構造の分離性能を検討した結果について報告する。また、分離条件と最適構造、最適操作の関係を明確にし、最適なバッチ蒸留プロセス選択のための指針を示す。

第 4 章では、複数のバッチ蒸留プロセスがヒートインテグレーションした構造を有する省エネルギー型バッチ蒸留プロセスである多重効用型バッチ蒸留システムの最適操作法と省エネルギー性について検討する。

第 5 章では、多重効用型バッチ蒸留システムのパイロットプラントを用いた多成分系分離実験の結果について報告する。

第 6 章では、近赤外分光分析法 (NIR) を用いたバッチ蒸留プロセスのオンライン製品組成推定システムの開発と、その推定精度の検証結果について報告する。本論文では特に、バッチ蒸留プロセスへの NIR の導入を目的として、測定温度条件の変化による推定精度への影響、測定温度変化時の検量線作成方法について検討した。また、限られたサンプリング回数の条件下で、最も効率的に推定精度を向上させることがで

きるモデル構築用サンプルのサンプリング条件決定方法を提案し、その有効性を検証した。

第 7 章では、バッチ蒸留プロセスのオンライン最適運転支援システムの開発について説明する。現実の化学プラントでは、プロセスのモデルと実プラントの間にミスマッチが存在するため、オフラインで導出した最適操作プロファイルを直接実プラントに適用することができない。開発した最適運転支援システムでは、最適操作プロファイルを逐次更新することで、プロセスのオンライン最適運転を実現する。

最後に第 8 章では、本論文について総括する。

## 第2章

### 化学プロセスの動的最適化手法

#### 2.1 緒言

対象とするプロセスを、ある評価指標の下で目標とする状態まで最適に制御することは、工学的に非常に重要な問題である。化学工学の分野においても、最適制御理論はリアクターの設計やプロセスの制御などに応用され大きな成果を挙げている。従来、化学プロセスの動的最適化問題には変分法や最大原理が用いられてきた。しかし例えば変分法では、最適プロファイル導出問題が2点境界値問題に帰着されるため、複雑な制約条件を含む化学プロセスの動的最適化問題の解法としては現実的でなかった。

そこで近年、操作変数や状態変数がある関数で近似することで、動的最適化問題を多変数最適化問題として取り扱う手法が提案された。具体的には、状態変数や操作変数などの変数を時間の連続関数として最適化するのではなく、それらの変数を複数の離散点での値を与えることによって定まる関数によって近似し、動的最適化問題を多変数最適化問題に変換し最適解を求める。この手法の最大の特徴は、定式化した多変数最適化問題を解くための非常に効率的で強力な数値解法が既に存在していたということである。我々は、動的最適化問題にこのような工夫を凝らすことで、様々な等式、不等式制約条件を含む複雑で大規模な化学プロセスの動的最適化問題を既存の最適化パッケージによって容易に解くことができる。

#### 2.2 化学プロセスの動的最適化問題

工学における多くの最適化問題、とりわけ動的な挙動を考慮する動的最適化問題では、対象プロセスの状態が時間的に変動する。そこで、対象プロセスが微分方程式、

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) \quad (2-1)$$

でモデル化されるとする。ここで、 $\mathbf{x}(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))^T$  は  $n$  次元状態変数ベクトル、 $\mathbf{u}(t) = (u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t))^T$  は  $m$  次元操作変数ベクトル、 $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_n)^T$  は  $n$  次元ベクトル関数である。一般に、 $\mathbf{x}(t)$  や  $\mathbf{u}(t)$  にはその取りうる量の大きさに制限があることが多いが、(2-2)式に示すようなある上下限制約内で自由に変わり得るものである。また、 $\mathbf{x}(t)$  は時刻  $t=0$  において初期値  $\mathbf{x}_0$  を取る。



$$\mathbf{x}^L \leq \mathbf{x}(t) \leq \mathbf{x}^U, \quad \mathbf{u}^L \leq \mathbf{u}(t) \leq \mathbf{u}^U \quad (2-2)$$

化学プロセスのモデル式の中には、例えば気液平衡関係のように状態変数同士の関係が次式のような代数方程式で表されるものもある。

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) = 0 \quad (2-3)$$

ここで、 $\mathbf{g}$  は  $\mathbf{g} = (g_1, g_2, \dots, g_k)^T$  なる  $k$  次元ベクトル関数である。化学プロセスのモデル式の多くは一般に(2-1)式や(2-3)式のような微分方程式および代数方程式から構成され、これらをまとめて DAE (Differential and Algebraic Equations) と呼ぶ。

化学プロセスにおける動的最適化問題とは、 $\mathbf{u}(t)$  を一つ定め、その下で(2-1)式や(2-3)式を解き、その解から(2-4)式に示すスカラーの評価関数  $J$  を最小とする  $\mathbf{u}(t)$  を見いだす問題である。ここで、 $\phi$  は最終時刻  $t = t_f$  にのみ依存する評価関数、 $L$  は状態変数や操作変数の経時変化( $t = t_0 \sim t_f$ )に依存する評価関数である。

$$J(\mathbf{u}(t)) = \phi(\mathbf{x}(t_f), t_f) + \int_{t_0}^{t_f} L(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) dt \quad (2-4)$$

このような動的最適化問題は一種の条件付き変分問題になるが、 $\mathbf{x}(t)$  や  $\mathbf{u}(t)$  の存在領域を制限する不等式の制約条件が課せられることと、 $\mathbf{u}(t)$  が必ずしも連続でなくとも良いという点で古典的変分法ではすまされないことが多い。現在の工学的な最適制御問題は、これよりももう少し拡張された形で定式化されている。例えば  $\mathbf{x}(t)$  の初期値  $\mathbf{x}(t_0)$  は必ずしも指定される必要はなく、同様に終端の値  $\mathbf{x}(t_f)$  も自由である必要はない。

以上をまとめると、一般的な非線形動的最適化問題は次のように定式化される。

$$\begin{aligned} \text{Minimization} \quad & J(\mathbf{u}(t)) = \phi(\mathbf{x}(t_f), t_f) + \int_{t_0}^{t_f} L(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) dt \\ \text{s.t.} \quad & \dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) \\ & \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) = 0 \\ & \mathbf{x}^L \leq \mathbf{x}(t) \leq \mathbf{x}^U, \quad \mathbf{u}^L \leq \mathbf{u}(t) \leq \mathbf{u}^U \end{aligned} \quad (2-5)$$

## 2.3 動的最適化問題の変数離散化による定式化

本研究では、動的最適化問題に含まれる状態変数や操作変数を時間を独立変数とする連続関数ではなく、複数の離散点での値を与えることによって定まる関数によって表される近似式を導入し（これを連続関数を離散点で近似するという）、動的最適化問題を多変数最適化問題に変換する。

例えば、ある関数を2点の離散点で近似するとする。このとき元の関数が1次以下の多項式であるならば、元の連続関数上の2点の離散点のみでこの関数を復元することができる。これは、直線がそれ上の2点のみによって一意に決まるということに相当する。しかし、元の連続関数が2次の多項式であるならばもはや2点では近似するのに不十分である。しかし実際、我々は求める最適解が何次の多項式であるか事前に知るべくもない。

近似の精度の問題を解決するための方法として2つの方法が考えられる。1つは離散点の数を増やし近似式の次数を大きくする方法である。 $n$  次の近似式であれば、 $n$  次以下の全ての多項式からなる関数空間を探索空間とすることができ、より実際の最適解に近い近似解を得る可能性が高くなる。もう1つの方法は、高次の多項式を複数の低次の多項式を連結したものであると考える方法である。連続関数の定義域を多数の区間に分割し、その区間ごとに異なる低次の多項式で近似することは、連続関数を細かく区切れば区間毎に直線で近似することができることから直感的に理解できる。いずれかの方法、もしくは両者の方法の組み合わせを選択するかは、対象プロセスに依存する。

本研究では、離散化の方法として後者の複数の低次多項式を用いて最適解を近似するという方法を採用した。この理由は、後者の方法が前者の方法に比べ局所的に急激に変化する関数への対応が容易であると考えたからである。前者の方法では、解関数が局所的に急激に変化している場合、定義域全体に渡って近似関数全体が影響を受けるのに対し、後者の方法では区分毎に異なる関数を用いているので、前者の方法に比べ stiff な解に対するロバスト性が期待される。

動的最適化問題に含まれる変数のうちどの変数を離散化するかには2つの選択肢が考えられる。1つは操作変数のみを離散化し状態変数は連続関数とする方法である。この方法では、操作変数は区分毎に異なる低次の多項式によって表現される。与えられた初期条件の下、プロセスのモデルを表す微分方程式を数値積分し、得られた評価値を最適とするよう操作変数を繰り返し更新する。この手法は常に実行可能解を得られるという意味では非常にロバストな解法であるが、初期値によっては悪い解になってしまう恐れがある。また、操作変数に対する制約は容易に取り扱えるが、状態変数に対する制約の取り扱いは難しいという問題がある。もう1つの方法は、操作変数だけではなく状態変数をも離散化する方法である。この方法では、操作変数や状態変数の最適化アルゴリズム中での区別はなく、動的最適化問題は多変数の最適化問題として定式化される。この方法では、変分法では対応することが難しかった状態変数に対

する制約も操作変数に対する制約と同様に処理することができる。欠点として、この方法では全状態変数を離散化するため、計算に必要な記憶容量が離散点の数に対して急激に増加するという問題がある。当初、これら2つの方法のいずれを用いるか検討した結果、前者の方法は1ループ毎にプロセスの数値積分を実行するため解法のロバスト性では優れているが計算時間が長くなること、後者の方法では計算時間が短くまた状態量制約の導入が容易であることから、後者の方法を採用することにした。

以上の検討結果から、動的最適化問題の解法として以下のような方法を用いることにした。

- (1) 区分毎に異なる低次の多項式で連続変数を近似する。
- (2) 状態変数および操作変数の両方を離散化する。

### 2.3.1 状態変数、操作変数の離散化

状態変数および操作変数を離散化し、動的最適化問題を多変数最適化問題へと変換する方法として、Cuthrell ら (1987) は以下のような手法を提案している。具体的には状態変数  $\mathbf{x}(t)$  および操作変数  $\mathbf{u}(t)$  を、(2-6)式および(2-7)式のようにラグランジュ型多項式で近似する。

$$\mathbf{x}(t) = \sum_{i=1}^K \mathbf{x}_i \cdot \varphi_i(t) \quad \text{where} \quad \varphi_i(t) = \prod_{k=1, k \neq i}^K \frac{(t-t_k)}{(t_i-t_k)} \quad (2-6)$$

$$\mathbf{u}(t) = \sum_{i=1}^K \mathbf{u}_i \cdot \psi_i(t) \quad \text{where} \quad \psi_i(t) = \prod_{k=1, k \neq i}^K \frac{(t-t_k)}{(t_i-t_k)} \quad (2-7)$$

ここで、 $K$  は1区分あたりの離散点数を表す。 $K$  には区分内の両端の点を含めるため、 $K=4$  では  $\mathbf{x}(t)$  および  $\mathbf{u}(t)$  はそれぞれ3次式で近似される。また、添え字  $i$  は時刻  $t = t_i$  における値であることを示す。ラグランジュ多項式の特徴は、時刻  $t_i$  に必ず  $\mathbf{x}_i$  を通る曲線であるということである。また、(2-6)式は解析的に微分可能であるため、微分値の数値計算を高速に処理できる都合の良い形になっている。

次に各離散点における制約条件について説明する。例として区分が1つしかなく区分に離散点が  $K$  個ある場合、(2-6)式を原問題中の微分方程式からなる(2-1)式に代入すると次の残差方程式を得る。

$$\mathbf{R}(t) = \sum_{j=1}^K \mathbf{x}_j \cdot \dot{\varphi}_j(t) - \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), t) \quad (2-8)$$

(2-8)式の差分方程式を有限要素法的一种である選点法で離散化するための必要条件是、次の積分方程式が成立することである。

$$\int_{t_0}^{t_j} |\mathbf{R}(t)| \cdot \delta(t-t_i) dt = 0 \quad i=1, \dots, K \quad (2-9)$$

(2-9)式の積分方程式を解くと次の解を得る。

$$\mathbf{R}(t_i) = \sum_{j=1}^K \mathbf{x}_j \cdot \dot{\varphi}_j(t_i) - \mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, t) = 0 \quad i=1, \dots, K \quad (2-10)$$

(2-10)式には(2-1)式のような微分項は含まれず、各時刻  $t_i$  での  $K \times n$  個の連立代数方程式になっている。このように状態変数と操作変数を離散点によって近似することで、動的最適化問題の制約条件中に含まれた連立微分方程式を連立代数方程式に変換することができた。その結果、動的最適化問題は離散点での連立代数方程式を制約とする多変数最適化問題に帰着された。初期条件を考慮すると、離散化後の多変数最適化問題は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \text{Minimization} \quad & J(\mathbf{u}_i) = \phi(\mathbf{x}(t_f), t_f) + \sum_{i=1}^K L(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, t) \\ \text{s.t.} \quad & \sum_{j=1}^K \mathbf{x}_j \cdot \dot{\varphi}_j(t_i) - \mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, t) = 0 \quad i=2, \dots, K \end{aligned} \quad (2-11)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, t) = 0 \quad i=2, \dots, K$$

$$\mathbf{x}^L \leq \mathbf{x}_i \leq \mathbf{x}^U, \quad \mathbf{u}^L \leq \mathbf{u}_i \leq \mathbf{u}^U, \quad \mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_1$$

変数離散化の結果、微分方程式制約を制約として有する動的最適化問題は、一旦離散点の数や配置を決めれば、代数方程式を制約とする離散点の多変数最適化問題として定式化され、変分法や最大原理を用いず数理計画手法によって最適解を求めることができる。今回のケースでは区分数を1としたが、実際には狭い領域で急激に変換する stiff な関数を単一の関数で定義域全体で近似することは難しいため、複数の異なる幅を持つ区分毎に異なる近似関数を用いることになる。この場合、動的最適化問題の定式化に若干の変更を加える必要がある。



区分数を  $NE$ 、1 区分あたりの離散点数を  $K$  (区分の両端を含む) とする。区分  $j$  における状態変数、操作変数の近似関数を  $\mathbf{x}^j(t)$ 、 $\mathbf{u}^j(t)$  で表す。近似関数としてラグランジュ多項式を使用するのは区分数が 1 の場合と同じだが、必要に応じて区分間の連続性 (状態変数は一般に連続であるが、操作変数はそうとは限らない) を考慮して、区分間の境界における (2-10) 式の制約条件の代わりに次の制約条件を加える。

$$\mathbf{x}^{j-1}(t_K) = \mathbf{x}^j(t_1) \quad , \quad j = 2, \dots, NE \quad (2-12)$$

次に区分数  $NE$ 、区分内の離散点数が  $K=2$  であるような場合について考える。 $K=2$  の場合、上記の定式化によれば区分の両端の離散点において残差方程式の評価を行う。本研究では、この区分数  $NE$ 、離散点数  $K=2$  とする変数の離散化法を若干修正した後方オイラー法による変数離散化を行った。次節では、変数離散化により定式化された多変数最適化問題の解法について詳しく説明する。

## 2.4 多変数最適化問題の数値計算法

動的最適化問題においては、これまで微分積分学に基づくアプローチが大きな成果を上げてきた。特に最小化すべき目的関数を逐次 2 次近似して反復計算を行うことにより早い収束性を持たせるニュートン法の考え方と、目的関数値を単調に減少させる降下法の考え方をいかにして両立させるかという点に力が注がれ、その結果非常に優れた収束特性を持つ手法が多く開発されている。

本研究では、バッチ蒸留プロセスの動的最適化問題の解法として従来の変分法や最大原理を適用せず数値計画法を採用した。この背景には、近年の数値計画の分野における最適化アルゴリズムの驚くべき速さでの進歩があった。線形計画問題に対してではあるが、現在数十万から数百万の変数を持つ問題を実用的に解き得るまでになっており、このような大規模な問題を厳密に扱えるのは他の解法には見られない大きな特徴である。したがって、今後様々な動的最適化問題の解法は数値計画法をベースとして展開されていくものと考えられる。

制約付き非線形多変数最適化問題すなわち非線形計画問題に対する解法は数多く提案されているが、その中でも高い評価を得ているのが逐次 2 次計画法 (SQP 法: Successive Quadratic Programing) である。SQP 法は、1970 年代後半、Han や Powell らによって開発された非線形計画問題の 1 解法であり、制約なし非線形計画問題に対する準ニュートン法を制約付き問題に拡張したものとみなすことができ、その収束の速さには定評がある。しかし、SQP 法では、変数の数が増加するにつれて、ヘッセ行列などに必要となる計算機の記憶容量が急激に増大し、また計算時間が長くなってしまう問題がある。したがって、大規模な数式モデルで表現される化学プロセスの動的最適化問題を、SQP 法により直接解くことは非常に困難である。

ところで、化学プロセスの動的最適化問題では、最適化変数の数も多いが、制約条件式の数も多いため、実際には最適化の自由度は小さくなることが多い。この点に着目し、大規模な化学プロセスの動的最適化問題の解法として簡約ヘッセ行列を用いた rSQP 法 (Reduced Hessian SQP 法) が提案された。本研究では、この rSQP 法を用いてバッチ蒸留プロセスの最適操作法を導出した。次節以降では、従来の SQP 法および rSQP 法について説明する。

### 2.4.1 従来の SQP 法

一般に、非線形計画問題 (NLP) は次のように定式化される。

$$\min_{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \quad (2-13)$$

$$s.t. \quad \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0 \quad (2-14)$$



ここで、 $\mathbf{x}(t)$  は  $\mathbf{x}(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))^T$  の  $n$  次元最適化変数ベクトル、 $f(\mathbf{x})$  はスカラーの目的関数、 $\mathbf{h} = (h_1, h_2, \dots, h_m)^T$  は  $m$  次元ベクトル関数である。このような非線形計画問題を逐次 2 次計画問題に近似して解いてゆく方法が SQP 法である。一般に非線形計画問題には不等式制約が含まれるが、ここでは簡単のために等式制約のみを有する非線形計画問題について考える。

いま、探索点  $\mathbf{x}_k$  が与えられているとして、次の探索点  $\mathbf{x}_{k+1}$  を求めるために、次の 2 次計画問題を考える。

$$\min_{\mathbf{d} \in \mathcal{R}^n} \nabla f(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d} + \frac{1}{2} \mathbf{d}^T \mathbf{B}_k \mathbf{d} \quad (2-15)$$

$$\text{s.t. } \mathbf{h}(\mathbf{x}_k) + \nabla \mathbf{h}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d} = 0 \quad (2-16)$$

(2-15)式は、(2-13)式の目的関数を現在の探索点  $\mathbf{x}_k$  において 2 次関数で近似したものである。ただし、定数項は探索に影響を与えないので省略している。また、(2-16)式は、(2-14)式の制約条件式を探索点  $\mathbf{x}_k$  において 1 次近似したものである。ここで、 $n$  次元ベクトル  $\mathbf{d}$  は現在の探索点  $\mathbf{x}_k$  からの次の探索点  $\mathbf{x}_{k+1}$  への変位  $\mathbf{d} = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k$  を表している。以後、 $\nabla f(\mathbf{x}_k)$  を  $\nabla f$ 、 $\mathbf{h}(\mathbf{x}_k)$  を単なる  $\mathbf{h}$  と略記する。また、 $\nabla \mathbf{h}$  はフルランクの  $n \times m$  行列であるとする。

(2-15)式および(2-16)式からなる 2 次計画問題の最も簡単な解法は、線形制約式を用いて独立でない最適化変数を評価関数から削除する方法である。(2-14)式中のベクトルおよび行列が次のように表現されたとする。

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} \mathbf{d}_1 \\ \mathbf{d}_2 \end{pmatrix}, \quad \nabla f = \begin{pmatrix} \nabla f_1 \\ \nabla f_2 \end{pmatrix}, \quad \nabla \mathbf{h} = \begin{pmatrix} \nabla \mathbf{h}_1 \\ \nabla \mathbf{h}_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B}_k = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} \\ \mathbf{B}_{21} & \mathbf{B}_{22} \end{bmatrix} \quad (2-17)$$

ここで、 $\mathbf{d}_1 \in \mathcal{R}^m$ 、 $\mathbf{d}_2 \in \mathcal{R}^{n-m}$  となるようその他の行列を分割した。(2-16)式から  $\mathbf{d}_1$  を求めると(2-18)式のようになる。

$$\mathbf{d}_1 = -\nabla \mathbf{h}_1^{-T} (\mathbf{h} + \nabla \mathbf{h}_2^T \mathbf{d}_2) \quad (2-18)$$

(2-18)式を(2-15)式に代入すると、もともとの 2 次計画問題は、(2-19)式の最小化を目的とする最適化変数の数  $n-m$  の 2 次計画問題となる。

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{d}_2} f(\mathbf{d}_2) = & \frac{1}{2} \mathbf{d}_2^T (\mathbf{B}_{22} - \mathbf{B}_{21} \nabla \mathbf{h}_1^{-T} \nabla \mathbf{h}_2^T - \nabla \mathbf{h}_2 \nabla \mathbf{h}_1^{-1} \mathbf{B}_{12} \\ & + \nabla \mathbf{h}_2 \nabla \mathbf{h}_1^{-1} \mathbf{B}_{11} \nabla \mathbf{h}_1^{-T} \nabla \mathbf{h}_2^T) \mathbf{d}_2 \\ & - \mathbf{d}_2^T (\mathbf{B}_{21} - \nabla \mathbf{h}_2 \nabla \mathbf{h}_1^{-1} \mathbf{B}_{11}) \nabla \mathbf{h}_1^{-T} \mathbf{h} + \frac{1}{2} \mathbf{h}^T \nabla \mathbf{h}_1^{-1} \mathbf{B}_{11} \nabla \mathbf{h}_1^{-T} \mathbf{h} \\ & + \mathbf{d}_2^T (\nabla f_2 - \nabla \mathbf{h}_2 \nabla \mathbf{h}_1^{-1} \nabla f_1) - \nabla f_1^T \nabla \mathbf{h}_1^{-T} \mathbf{h} \end{aligned} \quad (2-19)$$

もし、(2-19)式の Hessian が正定値行列であれば唯一の最適解  $\mathbf{d}_2^*$  が存在し、 $\mathbf{d}_2^*$  は  $\nabla f(\mathbf{d}_2^*) = 0$  から求めることができる。また、 $\mathbf{d}_1^*$  については、(2-18)式より求めることができる。このときのラグランジュ乗数ベクトル  $\lambda^*$  は次式から求められる。

$$\nabla f(\mathbf{d}^*) = \nabla \mathbf{h} \lambda^* \quad (2-20)$$

このように制約条件式によって独立でない最適化変数を削除し、制約無しの 2 次計画問題を解く方法が、制約条件付き 2 次計画問題を解く唯一の方法ではない。特に化学プロセスでは問題の規模が大きいため、計算時間の増加、必要とする計算機メモリの増加といった問題が生じる。そこで次節では、Schmid ら (1993, 1994) らが提案した大規模な多変数最適化問題に適した簡約ヘッセ行列を用いた rSQP 法について説明する。

#### 2.4.2 簡約ヘッセ行列を用いた rSQP 法

簡約ヘッセ行列を用いた rSQP 法 (Reduced Hessian SQP : rSQP) が従来用いていた SQP 法と異なる点として、以下の 3 点が挙げられる。

1. 探索空間の分解
2. ヘッセ行列を含む項の近似計算
3. ラグランジュ乗数の計算方法

以下では、これらの点を中心に rSQP 法について説明する。

##### (1) 探索空間の分解

rSQP 法の場合、まず、以下のように表される  $n$  次正則行列を導入する。

$$(\mathbf{Y}_k \quad \mathbf{Z}_k) \quad (2-21)$$

ただし、 $\mathbf{Y}_k \in \mathcal{R}^{n \times m}$ 、 $\mathbf{Z}_k \in \mathcal{R}^{n \times (n-m)}$  である。また、 $\mathbf{Z}_k$  は等式制約ベクトル関数  $h_k$  の直交補空間となるよう次のように定める。

$$\nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{Z}_k = 0 \quad (2-22)$$

この2つの空間に探索方向を分割すると、

$$\mathbf{d}_k = \mathbf{Y}_k \mathbf{p}_Y + \mathbf{Z}_k \mathbf{p}_Z \quad (2-23)$$

となる。ただし、 $\mathbf{p}_Y \in \mathcal{R}^m$ 、 $\mathbf{p}_Z \in \mathcal{R}^{(n-m)}$  である。

$\mathbf{Y}_k$  は、 $(\mathbf{Y}_k \mathbf{Z}_k)$  が正則であるようなものであれば、その選択の仕方は任意であるが、例として(2-24)式で表される選択法がある。この  $\mathbf{Y}_k$  と  $\mathbf{Z}_k$  は、選択の仕方によっては各反復において、その計算だけで多くの時間を要する場合もあるが、(2-24)式は計算速度の面で最も有効であると Schmid (1993) によって報告されている。

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} \\ -\mathbf{C}(\mathbf{x})^{-1} \mathbf{N}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Y} = \begin{pmatrix} 0 \\ \mathbf{I} \end{pmatrix} \quad (2-24)$$

ただし、 $\nabla \mathbf{h}^T = (\mathbf{C}(\mathbf{x}) \quad \mathbf{N}(\mathbf{x}))$  であり、 $\mathbf{C}(\mathbf{x}) \in \mathcal{R}^{m \times m}$ 、 $\mathbf{N}(\mathbf{x}) \in \mathcal{R}^{m \times (n-m)}$  である。

さて、(2-22)式より(2-16)の等式制約は、

$$\begin{aligned} 0 &= \mathbf{h}_k + \nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{d}_k \\ &= \mathbf{h}_k + \nabla \mathbf{h}_k^T (\mathbf{Y}_k \mathbf{p}_Y + \mathbf{Z}_k \mathbf{p}_Z) \\ &= \mathbf{h}_k + \nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{Y}_k \mathbf{p}_Y \end{aligned} \quad (2-25)$$

となる。ところで (2-22) 式から

$$\nabla \mathbf{h}_k^T (\mathbf{Y}_k \quad \mathbf{Z}_k) = (\nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{Y}_k \quad 0) \quad (2-26)$$

となる ( $\nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{Y}_k \in \mathcal{R}^{m \times m}$ )。もし、 $\nabla \mathbf{h}_k$  をフルランクであると仮定すると、 $(\mathbf{Y}_k \quad \mathbf{Z}_k)$

の正則性より ( $\nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{Y}_k \neq 0$ ) もフルランクでなければならない。したがって、 $\nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{Y}_k$  が正則となることが分かる。よって、(2-25)式から、

$$\mathbf{p}_Y = -(\nabla \mathbf{h}_k^T \mathbf{Y}_k)^{-1} \mathbf{h}_k \quad (2-27)$$

となる。

(2-23)式を(2-15)式に代入し定数項を無視すると以下のようにになる。

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{p}_Z \in \mathcal{R}^{n-m}} & (\mathbf{Z}_k^T \nabla f_k + \mathbf{Z}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{Y}_k \mathbf{p}_Y)^T \mathbf{p}_Z + \frac{1}{2} \mathbf{p}_Z^T (\mathbf{Z}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{Z}_k) \mathbf{p}_Z \\ \text{s.t.} & \quad \mathbf{x}^L - \mathbf{x}_k - \mathbf{Y}_k \mathbf{p}_Y \leq \mathbf{Z}_k \mathbf{p}_Z \leq \mathbf{x}^U - \mathbf{x}_k - \mathbf{Y}_k \mathbf{p}_Y \end{aligned} \quad (2-28)$$

ここで、 $\mathbf{Z}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{Z}_k$  を簡約ヘッセ行列と呼ぶ。

以上のような手順で、 $\mathbf{d}_k \in \mathcal{R}^n$  を変数とする等式制約付きの2次計画問題が、 $\mathbf{p}_Z \in \mathcal{R}^{n-m}$  を変数とする制約条件なしの2次計画問題へと変換することができた。このように各反復において(2-28)式で表される2次近似モデルを逐次解く手法のことを rSQP 法と呼ぶ。

$\mathbf{p}_Y$ 、 $\mathbf{p}_Z$  から、(2-23)式により探索方向が決定され、次の反復点を

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k \quad (2-29)$$

で定める (ただし  $\alpha_k$  は直線探索により決定される定数)。このようにして元の(2-15)式では  $n$  個あった最適化変数が(2-28)式では  $n-m$  個となることが分かる。したがって、化学プロセスのように等式制約を多く含む (つまり  $m$  が大きい) 最適化問題に rSQP 法を用いると最適化変数を大幅に削減できる。

## (2) ヘッセ行列を含む項の近似計算

最適化変数が大幅に削減されても、そのままヘッセ行列を用いるのでは rSQP 法の効果が半減してしまう。それを回避するために、Biegler (1995) らは次のように  $\mathbf{Z}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{Z}_k$  を、 $\mathbf{B}'_k \equiv \mathbf{Z}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{Z}_k$  とおいて近似する方法を提案している。すなわち、簡約ヘッセ行列  $\mathbf{B}'_k$  は次の BFGS 公式により更新される。ここで、 $\mathbf{B}'_k \in \mathcal{R}^{(n-m) \times (n-m)}$  である。

$$\mathbf{B}'_{k+1} = \mathbf{B}'_k + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T}{\mathbf{y}_k^T \mathbf{s}_k} - \frac{\mathbf{B}'_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T \mathbf{B}'_k}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{B}'_k \mathbf{s}_k} \quad (2-30)$$

$$\mathbf{s}_k = \alpha_k \mathbf{p}_z, \mathbf{y}_k = \mathbf{Z}_k^T (\nabla_x L(\mathbf{x}_{k+1}, \lambda_{k+1}) - \nabla_x L(\mathbf{x}_k, \lambda_{k+1}))$$

### (3) ラグランジュ乗数の計算方法

従来法では、ラグランジュ乗数は各反復におけるQPで得られる。しかしrSQP法では、各反復におけるQPで等式制約に対するラグランジュ乗数が計算されないために個別に計算しなければならない。なお、以下の式変形では添え字 $k$ を省略する。

まずキューン・タッカー条件から次式が成り立つ。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B} & \nabla \mathbf{h} \\ \nabla \mathbf{h}^T & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{d} \\ \lambda \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \nabla f \\ \mathbf{h} \end{pmatrix} \quad (2-31)$$

ここで $n+m$ 次の正則行列 $\mathbf{Q}$ を次のように定める。

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} (\mathbf{Y} & \mathbf{Z}) & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix} \quad (2-32)$$

すると、(2-31)式は次式のように式変形できる

$$\mathbf{Q}^T \begin{pmatrix} \mathbf{B} & \nabla \mathbf{h} \\ \nabla \mathbf{h}^T & 0 \end{pmatrix} \mathbf{Q} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_Y \\ \mathbf{p}_Z \\ \lambda \end{pmatrix} = - \mathbf{Q}^T \begin{pmatrix} \nabla f \\ \mathbf{h} \end{pmatrix} \quad (2-33)$$

つまり、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{Y}^T \mathbf{B} \mathbf{Y} & \mathbf{Y}^T \mathbf{B} \mathbf{Z} & \mathbf{Y}^T \nabla \mathbf{h} \\ \mathbf{Z}^T \mathbf{B} \mathbf{Y} & \mathbf{Z}^T \mathbf{B} \mathbf{Z} & 0 \\ \nabla \mathbf{h}^T \mathbf{Y} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_Y \\ \mathbf{p}_Z \\ \lambda \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{Y}^T \nabla f \\ \mathbf{Z}^T \nabla f \\ \mathbf{h} \end{pmatrix} \quad (2-34)$$

第1行のみを計算すると、

$$\lambda = -(\mathbf{Y}^T \nabla \mathbf{h})^{-1} (\mathbf{Y}^T \nabla f + \mathbf{Y}^T \mathbf{B} \mathbf{Y} \mathbf{p}_Y + \mathbf{Y}^T \mathbf{B} \mathbf{Z} \mathbf{p}_Z) \quad (2-35)$$

$$= -(\mathbf{Y}^T \nabla \mathbf{h})^{-1} \mathbf{Y}^T (\nabla f + \mathbf{B} \mathbf{d})$$

この式を用いて $\lambda$ を計算する。

## 2.5 結言

本章では、化学プロセスの大規模な動的最適化問題を、状態変数や操作変数を離散化することで多変数最適化問題として定式化し最適解を求めるアプローチについて説明した。また、簡約ヘッセ行列を用いたrSQP法を利用し、計算時間の短縮化、記憶容量の削減が可能となることを示した。本手法は、化学プロセスの動的最適化問題のように、変数および制約条件式の数が多く最適化の自由度が小さい問題に適した手法である。今後、様々な化学プロセスの動的最適化問題への本手法の適用が進むものと期待される。



## 第3章

### バッチ蒸留プロセスの最適構造と最適操作

#### 3.1 緒言

近年、生産品種、生産量の変動などへの対処の柔軟さから、バッチ蒸留による分離が見直されてきている。従来バッチ蒸留では、塔底のリボイラーに原料を供給し、低沸成分から順に、製品、オフスペック品、製品という順に塔頂から留出させる構造の濃縮部型塔 (Rectifying column) が広く用いられてきた。このような構造以外に、Fig. 3-1 の中央に示すように、原料を塔頂の還流槽に供給し、高沸成分から順に塔底より抜き出す構造の回収部型塔 (Stripping column) や、Fig. 3-1 の右に示すように、原料をリボイラーと還流槽に供給し、抜き出しを行わずに低沸成分を還流槽に、高沸成分をリボイラーに濃縮する構造の全還流型塔 (Total reflux column) もある。なお、Fig. 3-1 中の P は製品を、S はスロップカット、数字は成分を表している。また、図中、リボイラーへの矢印は熱の流れを表している。

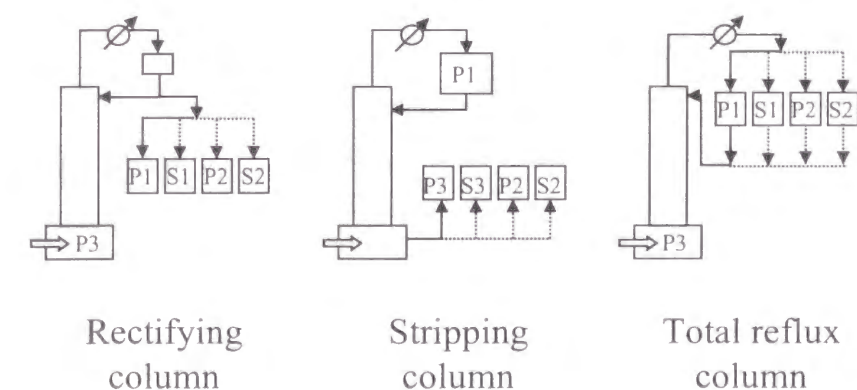


Fig. 3-1 Three types of column (Ternary separation)

バッチ蒸留では、プロセス内の状態が非定常になることから、時間とともに塔をどのように操作するかが重要な問題となる。これまで、濃縮部型塔を対象に、種々の還流量操作法が提案されてきた。主なものに、(1) 一定還流量で操作する (留出組成は変化) 方法、(2) 留出組成が一定となるように還流量を変化させる方法、(3) 与えられた評価を最適にするように還流量を操作する方法、などがある。そして、還流量を時間の関数として最適化しても、分離性能はあまり向上しないと言われてきた (Luyben, 1992)。

全還流型塔では、各段のホールドアップが無視できるか、あるいは蒸留終了時における段ホールドアップの総量とその平均組成が推定できれば、物質収支より低沸、高沸製品量は計算できる。したがって、あらかじめリボイラーと還流槽に物質収支から求められる製品量に相当する量の原料を仕込み、ホールドアップ一定の条件で運転すれば、希望する製品を得ることができる。この場合、塔頂の還流槽の液レベルを一定に保つ制御を行うのみでよい。このような操作の簡易さという点から、全還流型塔の操作法として、各槽のホールドアップを一定とする操作法が専ら用いられてきた (Treybal, 1970)。しかしながら、ホールドアップ一定の操作は、分離に必要なエネルギーの最小化という点から見れば最適とは限らない。

そこで本研究では、濃縮部型塔、回収部型塔、全還流型塔の3種類の塔を対象に、種々の分離条件下での最適操作法を導出し、最適化の効果の検討および各構造の分離性能を比較した。また、バッチ蒸留プロセスの最適操作法は、分離する系の気液平衡関係に大きく依存する。そこで本研究では、気液平衡関係と還流量の最適な操作パターンとの関係についても考察した。

### 3.2 バッチ蒸留プロセスの操作法

本章では、Fig. 3-1 に示す3種類のバッチ蒸留プロセスを用いて2成分および3成分混合物を分離する場合の最適操作問題について考えた。以下では各バッチ蒸留プロセスの操作法について説明する。

#### 3.2.1 濃縮部型塔・回収部型塔の操作法

濃縮部型塔および回収部型塔の分離は次のように行われる。濃縮部型塔では、原料をリボイラー槽に仕込んだ後、炊き上げを開始し全還流で運転する。還流槽組成が低沸製品スペックを満たした時点で、還流槽からの製品抜き出しを開始する。製品槽がスペックを満たさなくなった時点で抜き出し槽を切り替え、スロップカット（スペックを満たさない抜き出し液）を抜き出す。以後、沸点の低い順に、塔頂から製品、スロップカットの抜き出しを行う。リボイラーの高沸成分組成が製品スペックを満たした段階で蒸留終了となる。

回収部型塔では、まず原料を還流槽に仕込んだ後、炊き上げを開始し全還流で運転する。リボイラー組成が高沸製品スペックを満たした時点で、リボイラーからの製品の抜き出しを開始する。以後、塔底から沸点の高い順に製品、スロップカットを抜き出す。還流槽の低沸成分組成が製品スペックを満たした段階で蒸留終了となる。

本研究では、還流量の最適化が分離性能に与える影響を調べるため、各塔に対して2種類の操作法を設定した。

#### 1. 一定操作 (C-policy)

製品およびスロップカット抜き出し時の還流比（回収部型塔では再沸比）を、それぞれの期間において独立に一定の値として最適化する。

#### 2. 最適操作 (V-policy)

製品およびスロップカット抜き出し時の還流比（回収部型塔では再沸比）を、それぞれ時間の関数として最適化する。

濃縮部型塔を用いて、C-policy により3成分系を分離する際には、全蒸留期間は Fig. 3-2 に示す5つの期間に大別される。

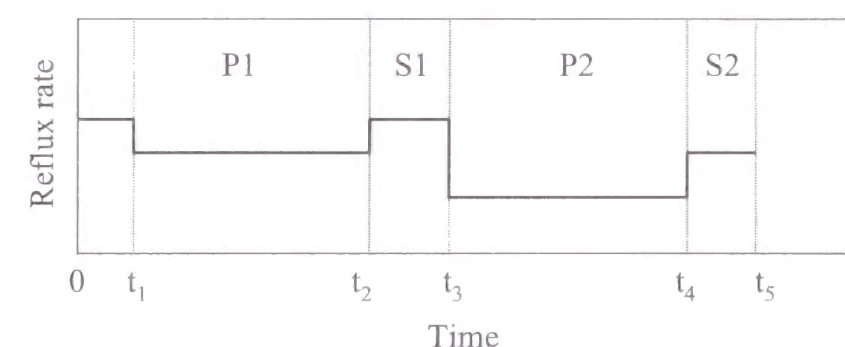


Fig. 3-2 Reflux rate profile of rectifying column (C-policy)

1. 原料をリボイラー槽に供給する（時刻 0）
2. 全還流運転によるスタートアップ（0 ～  $t_1$ ）
3. 低沸製品を製品タンク P1 へ抜き出す（ $t_1$  ～  $t_2$ ）
4. 製品タンクを S1 に切り替え、スロップカットを抜き出す（ $t_2$  ～  $t_3$ ）
5. 製品タンクを P2 に切り替え、中間沸点製品を抜き出す（ $t_3$  ～  $t_4$ ）
6. 製品タンクを S2 に切り替え、スロップカットを抜き出す（ $t_4$  ～  $t_5$ ）

このとき、各時刻において以下のような制約が生じる。

- $t_1$ : 制約なし
- $t_2$ : P1 の低沸成分組成が低沸製品スペック以上であること
- $t_3$ : 制約なし
- $t_4$ : P2 の中間沸点成分組成が中間沸点製品スペック以上であること
- $t_5$ : P3 の高沸成分組成が高沸製品スペック以上であること

一方、濃縮部型塔を用いて、V-policy により3成分系混合溶液を分離する際には、C-policy の場合と若干異なり、全蒸留期間は Fig. 3-3 に示す4つの期間に大別される。



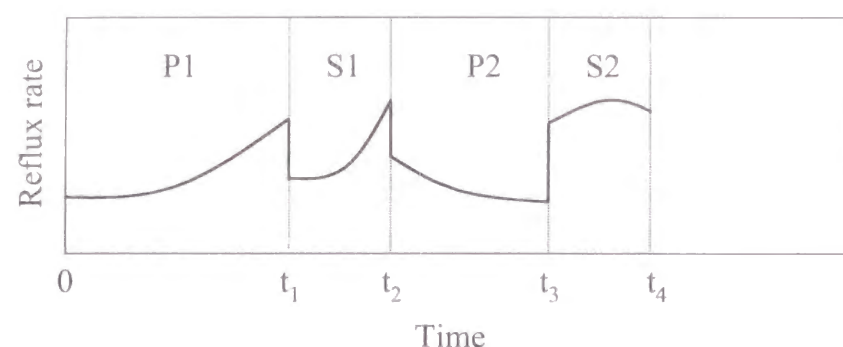


Fig. 3-3 Reflux rate profile of rectifying column (V-policy)

このとき、各時刻において以下のような制約がある。

- $t_1$  : P1 の低沸成分組成が低沸製品スペック以上であること
- $t_2$  : 制約なし
- $t_3$  : P2 の中間沸点成分組成が中間沸点製品スペック以上であること
- $t_4$  : P3 の高沸成分組成が高沸製品スペック以上であること

本研究では、C-policy のみに全還流運転期間 ( $0 \sim t_1$ ) を設けた。これは、全還流運転期間なしで C-policy を行った場合、蒸留開始直後に高沸成分が留出液中に混入し、P1 中の製品がスペックを満たせなくなってしまうためである。V-policy では、蒸留中還流量を時間と共に変化させることができるため、あえて全還流運転の期間を設定する必要はない。

### 3.2.2 全還流型塔の操作法

全還流型塔を用いて多成分系混合溶液を分離する場合、全蒸留期間に渡って抜き出しなしの全還流運転を行う。具体的には、原料をリボイラー槽および還流槽にある割合で仕込んだ後、炊き上げを開始し全還流で運転する。還流槽、リボイラーの組成が、それぞれ低沸、高沸製品スペックを満たした時点で蒸留を終了する。全還流型塔では1回の操作によって2製品の分離しかできないので、3成分系以上の混合溶液の分離では複数回の全還流操作を繰り返す。従来の全還流型塔では、スロップカットの抜き出しを考慮せず、原料のすべてを製品として得ていた。しかし、スロップカットを抜き出さないことは、分離条件が厳しくなった場合に全還流型塔にとって不利に働く。そこで本研究では、全還流型塔においても、以下に示すスロップカットの分離を考慮した操作法を用いることにした。

1. 原料を還流槽 P1 およびリボイラー P3 に仕込む (時刻 0)
2. 低沸製品を還流槽 P1 に濃縮する ( $0 \sim t_1$ )

3. 還流槽を S1 に切り替え、スロップカットを分離する ( $t_1 \sim t_2$ )
4. 還流槽を P2 に切り替え、中間沸点製品を濃縮する ( $t_2 \sim t_3$ )
5. 還流槽を S2 に切り替え、スロップカットを分離する ( $t_3 \sim t_4$ )

このとき、各時刻において以下のような制約がある。

- $t_1$  : P1 の低沸成分組成が低沸製品スペック以上であること
- $t_2$  : 制約なし
- $t_3$  : P2 の中間沸点成分組成が中間沸点製品スペック以上であること
- $t_4$  : P3 の高沸成分組成が高沸製品スペック以上であること

また、全還流型塔についても濃縮部型塔・回収部型塔と同様に、最適化の効果を評価するために C-policy および V-policy の2種類の操作法を設定した。

#### 1. 一定操作 (C-policy)

還流槽、リボイラー槽の貯留量は蒸留中一定とし、各槽の初期ホールドアップを最適化する。

#### 2. 最適操作 (V-policy)

還流槽、リボイラー槽の初期ホールドアップに加え、還流量を時間の関数として最適化する。

全還流型塔を用いた多成分系の分離では、上記のように低沸製品から順に分離する手順の他に、回収部型塔のように高沸製品から順に分離する方法も考えられる。そこで、本研究では両操作法について検討した。

## 3.3 バッチ蒸留プロセスの動的モデル

本研究では、3種類のバッチ蒸留プロセスの動的モデルを作成するにあたり、以下の(1)~(7)の仮定を導入した。

- (1) 塔は段塔とし、各段のモルホールドアップは一定とする。また、蒸気ホールドアップは無視できる。
- (2) 全ての段は完全混合で、気液は平衡状態にある。
- (3) 成分間の気液平衡関係は相対揮発度一定とする。

$$y_i = \frac{\alpha_i x_i}{\sum_i \alpha_i x_i} \quad (3-1)$$

- (4) 塔内は一定圧力で運転され、圧力損失は無視できる。  
 (5) 炊き上げ蒸気量は一定とし、熱収支は考慮しない。また、塔の熱容量および放熱は無視できる。  
 (6) コンデンサーは全縮とし、過冷却はしない。また、コンデンサーの液ホールドアップは無視できる。  
 (7) 原料仕込み時間は無視でき、運転開始時にリボイラー、還流槽、各段上に沸点液が既に存在するものとする。また、各槽で濃縮された製品を抜き出す時間も無視できる。

以上の仮定の下での各バッチ蒸留プロセスの動的モデルを以下で説明する。なお、モデル式中の記号については、本節末にまとめて記す。

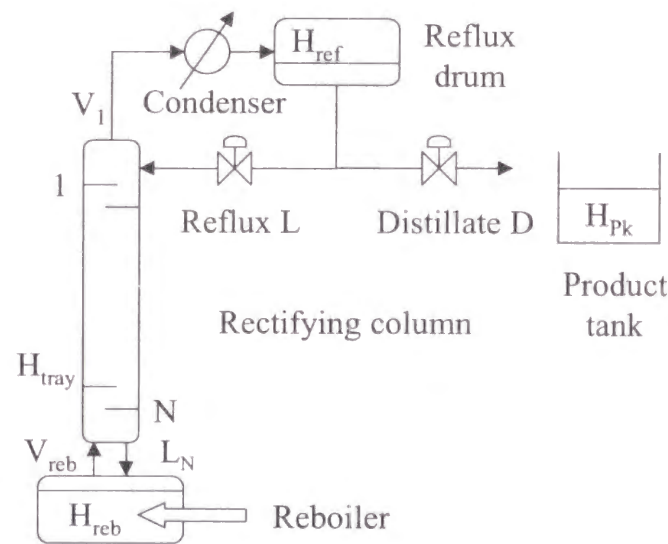


Fig. 3-4 Rectifying batch distillation column

### 3.3.1 濃縮部型塔の動的モデル

前述の仮定の下で濃縮部型塔の動的モデルは、以下の微分方程式および代数方程式によって表現される。

$$\text{Reboiler} \quad \frac{dH_{reb} x_{i,reb}}{dt} = L_N x_{i,N} - V_{reb} y_{i,reb} \quad (3-2)$$

$$\frac{dH_{reb}}{dt} = L_N - V_{reb} \quad (3-3)$$

$$\text{Tray } j \ (j = 1 \sim N) \quad \frac{dH_{tray,j} x_{i,j}}{dt} = (V_{j+1} y_{i,j+1} - V_j y_{i,j}) + (L_{j-1} x_{i,j-1} - L_j x_{i,j}) \quad (3-4)$$

$$\frac{dH_{tray,j}}{dt} = V_{j+1} - V_j + L_{j-1} - L_j = 0 \quad (3-5)$$

$$\text{Reflux drum} \quad \frac{dH_{ref} x_{i,ref}}{dt} = V_1 y_{i,1} - (L_{ref} + D) x_{i,ref} \quad (3-6)$$

$$\frac{dH_{ref}}{dt} = V_N - L_{ref} - D \quad (3-7)$$

$$\text{Product tank } k \quad \frac{dH_{pk} x_{i,k}}{dt} = D x_{i,ref} \quad (3-8)$$

$$\frac{dH_{pk}}{dt} = D \quad (3-9)$$

### 3.3.2 回収部型塔の動的モデル

前述の仮定の下で回収部型塔の動的モデルは、以下の微分方程式および代数方程式によって表現される。

$$\text{Reboiler} \quad \frac{dH_{reb} x_{i,reb}}{dt} = L_N x_{i,N} - V_{reb} y_{i,reb} - W x_{i,reb} \quad (3-10)$$

$$\frac{dH_{reb}}{dt} = L_N - V_{reb} - W \quad (3-11)$$

$$\text{Tray } j \ (j = 1 \sim N) \quad \frac{dH_{\text{tray},j} x_{i,j}}{dt} = (V_{j+1} y_{i,j+1} - V_j y_{i,j}) + (L_{j-1} x_{i,j-1} - L_j x_{i,j}) \quad (3-12)$$

$$\frac{dH_{\text{tray},j}}{dt} = V_{j+1} - V_j + L_{j-1} - L_j = 0 \quad (3-13)$$

$$\text{Reflux drum} \quad \frac{dH_{\text{ref}} x_{i,\text{ref}}}{dt} = V_1 y_{i,1} - L_{\text{ref}} x_{i,\text{ref}} \quad (3-14)$$

$$\frac{dH_{\text{ref}}}{dt} = V_1 - L_{\text{ref}} \quad (3-15)$$

$$\text{Product tank } k \quad \frac{dH_{P_k} x_{i,k}}{dt} = W x_{i,\text{reb}} \quad (3-16)$$

$$\frac{dH_{P_k}}{dt} = W \quad (3-17)$$

### 3.3.3 全還流型塔の動的モデル

前述の仮定の下で全還流型塔の動的モデルは、以下の微分方程式および代数方程式によって表現される。

$$\text{Reboiler} \quad \frac{dH_{\text{reb}} x_{i,\text{reb}}}{dt} = L_N x_{i,N} - V_{\text{reb}} y_{i,\text{reb}} \quad (3-18)$$

$$\frac{dH_{\text{reb}}}{dt} = L_N - V_{\text{reb}} \quad (3-19)$$

$$\text{Tray } j \ (j = 1 \sim N) \quad \frac{dH_{\text{tray},j} x_{i,j}}{dt} = (V_{j+1} y_{i,j+1} - V_j y_{i,j}) + (L_{j-1} x_{i,j-1} - L_j x_{i,j}) \quad (3-20)$$

$$\frac{dH_{\text{tray},j}}{dt} = V_{j+1} - V_j + L_{j-1} - L_j = 0 \quad (3-21)$$

$$\text{Reflux drum} \quad \frac{dH_{\text{ref}} x_{i,\text{ref}}}{dt} = V_1 y_{i,1} - L_{\text{ref}} x_{i,\text{ref}} \quad (3-22)$$

$$\frac{dH_{\text{ref}}}{dt} = V_1 - L_{\text{ref}} \quad (3-23)$$

なお、モデル式中の使用記号は以下の通りである。

#### Notation

$t$	蒸留時間	[h]
$N$	蒸留塔段数（還流槽およびリボイラー槽を含まず）	[-]
$NC$	分離成分数	[-]
$L$	還流量	[kmol/h]
$V$	炊き上げ蒸気量	[kmol/h]
$D$	留出液流量	[kmol/h]
$W$	缶出液流量	[kmol/h]
$H$	ホールドアップ	[kmol]
$x$	液組成	[mole frac.]
$y$	蒸気組成	[mole frac.]

#### Greek letters

$\alpha$	相対揮発度	[-]
----------	-------	-----

#### Scripts

$i$	成分番号（低沸成分から順に $i = 1, 2, \dots, NC$ ）
$j$	段番号（塔頂から順に $j = 1, 2, \dots, N$ ）
$k$	製品／スロップカットタンク番号（ $k = P1, S1, P2, S2, P3, S3$ ）
$\text{reb}$	リボイラー槽
$\text{ref}$	還流槽
$P$	製品タンク
$S$	スロップカットタンク



3.4 2 成分系分離の最適操作

3.4.1 問題設定と結果

はじめに、2 成分系分離を対象として、濃縮部型塔、回収部型塔および全還流型塔の最適操作法を導出した。本研究では、最適化の評価指標として(3-24)式で定義される Capacity Factor（以下 CAP と呼ぶ）を用いた。

CAP = 総製品量 / 1 バッチの処理に要する総時間 (3-24)

上式の CAP は、単位処理時間あたりに得られる製品量を意味する。総ての製品が等しい価値をもつと仮定しているが、製品の価値を考慮し重み係数を導入することも可能である。本研究では、原料と塔本体の加熱に必要な熱量は考慮していない。これらの加熱に必用な熱量は、全ての構造の塔でほぼ等しいとみなすことができ、CAP の値を比較する際には影響は小さいと考え無視した。また、運転中の炊き上げ蒸気量を一定と仮定していることから、CAP は単位消費エネルギーあたりの製品量に比例する。本研究では、1 バッチあたりの処理量、原料組成、製品スペック、塔段数は既知とした。そして、このような設定の下で、各構造の塔に対して、(3-24)式の値を最大とする操作法を求めた。

分離性能比較のための標準となる設定（Base case）を、Table 3-1 に示す。塔内でのフラッディング等を考慮し、還流量には上下限制約を課した。リボイラーのホールドアップの下限值は、実際には伝熱面積等の物理的な制約から定まる。しかしながら本研究では、濃縮部型塔と回収部型塔を同等の条件で比較するため、物理的な条件を考慮せず、還流槽のホールドアップの下限值と等しくした。また、設定条件の違いの影響を考えるため、Table 3-2 に示す標準設定（Base case）から原料組成、製品スペックおよび相対揮発度を変更した種々の設定に対して、(3-24)式の評価を最適にする操作法を求めた。

Table 3-1 Simulation data for three types of column  
(Binary separation, Base case)

Total number of trays	:10
(Reboiler and reflux drum are not included)	
Feed composition (light / heavy)	: 0.5 / 0.5
Relative volatility	: 3.0 / 1.0
Product specification	
Top	: 0.99 mol frac. of light component
Bottom	: 0.99 mol frac. of heavy component
Boil-up rate	: 50 [kmol/h]
Reflux flow rate	: 20.0 – 80.0 [kmol/h]
Tray efficiency	: 1.0
Holdup of each tray	: 0.3 [kmol]
Amount of feed	: 103.0 [kmol]
Reflux drum holdup	
Rectifying column	: 1.0 [kmol]
Total reflux column	: 1 – 100.0 [kmol]
Reboiler holdup	
Stripping column	: 1.0 [kmol]
Total reflux column	: 1 – 100 [kmol]

Table 3-2 Operating conditions

	Feed composition (light / heavy)	Product specification (light / heavy)	Relative volatility (light / heavy)
Base case	0.5 / 0.5	0.99 / 0.99	3.0 / 1.0
Case 1a	0.3 / 0.7	0.99 / 0.99	3.0 / 1.0
Case 1b	0.7 / 0.3	0.99 / 0.99	3.0 / 1.0
Case 2a	0.5 / 0.5	0.99 / 0.80	3.0 / 1.0
Case 2b	0.5 / 0.5	0.80 / 0.99	3.0 / 1.0
Case 2c	0.5 / 0.5	0.90 / 0.99	3.0 / 1.0
Case 3a	0.5 / 0.5	0.99 / 0.99	4.0 / 1.0
Case 3b	0.5 / 0.5	0.99 / 0.99	2.5 / 1.0

Table 3-2 に示した 8 通りの設定に対して、C-policy および V-policy を行って得られた評価(CAP)の値を Table 3-3 に示す。

Table 3-3 CAP for each operating condition

	Rectifying column		Stripping column		Total reflux column	
	C-policy	V-policy	C-policy	V-policy	C-policy	V-policy
Base case	20.6	24.6	9.7	13.2	15.9	25.5
Case 1a	23.5	27.0	12.4	17.3	23.7	27.6
Case 1b	21.5	25.6	9.8	11.8	12.9	26.0
Case 2a	49.1	51.2	14.4	16.9	21.3	52.4
Case 2b	29.0	31.4	34.5	39.4	41.0	44.9
Case 2c	25.3	28.3	21.0	26.0	30.9	33.3
Case 3a	29.1	34.2	11.4	15.3	18.5	34.9
Case 3b	15.5	18.7	8.3	11.1	12.7	20.5

また、標準設定の Base case については、C-policy および V-policy を行ったときの還流量およびリボイラー槽ホールドアップの経時変化（回収部型塔は還流槽ホールドアップ）を Fig. 3-5 に、塔内低沸成分組成（回収部型塔は高沸成分組成）を Fig. 3-6 に示す。これらのグラフについては、後ほど詳しく検討する。

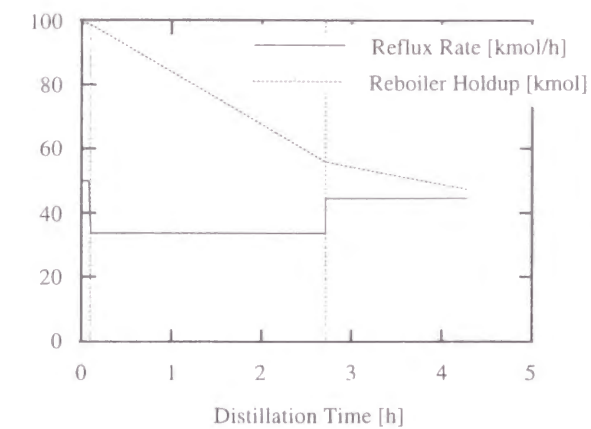
Table 3-3 から、次の 3 つの特徴を読みとることができる。

- (1) 多くの分離条件で、回収部型塔の分離性能は、濃縮部型塔より劣る。
- (2) 濃縮部型塔と回収部型塔では、V-policy を行っても、C-policy に比べ CAP の値の増加は小さいが、全還流型塔では、V-policy を行うことにより CAP の値は大きく向上する。
- (3) 全還流型塔に V-policy を適用した場合、全還流型塔は全ての分離条件で他の塔と同等か、それ以上の分離性能を有する。

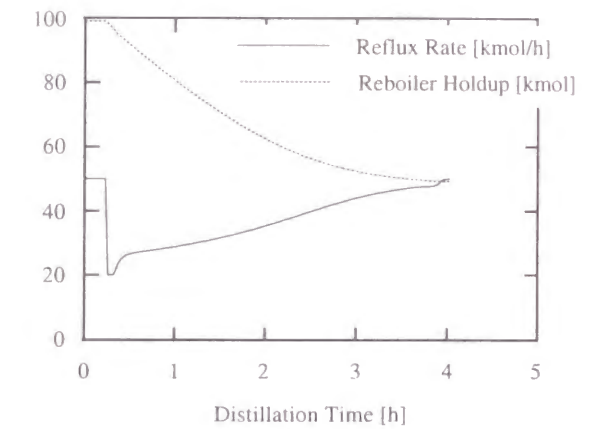
以下、上記の各特徴について検討する。

## C-policy

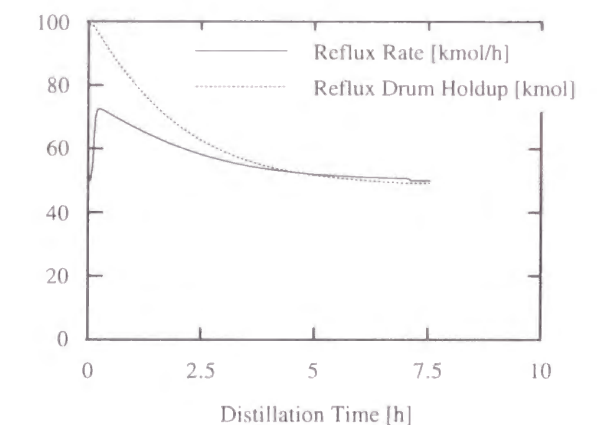
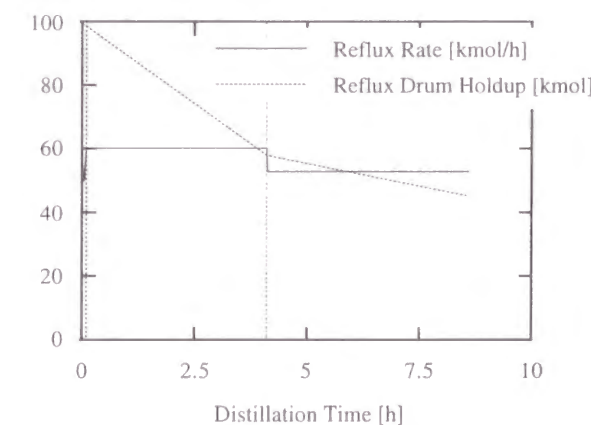
## Rectifying column



## V-policy



## Stripping column



## Total reflux column

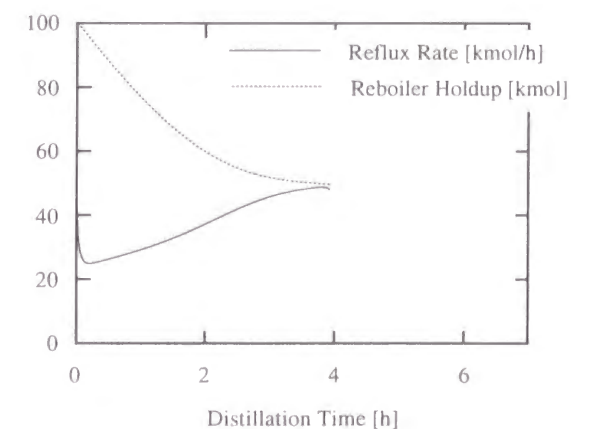
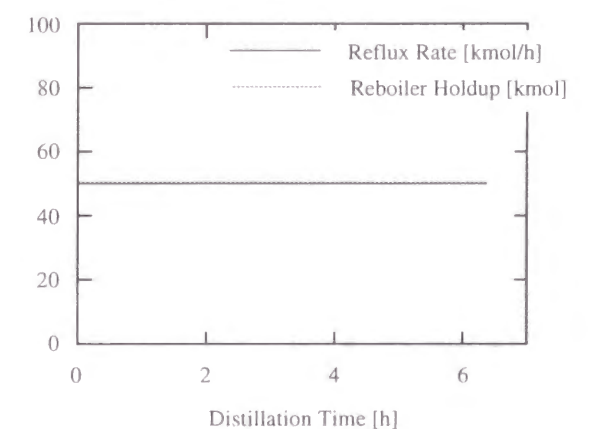


Fig. 3-5 Optimal operation profiles of three columns (Base case)



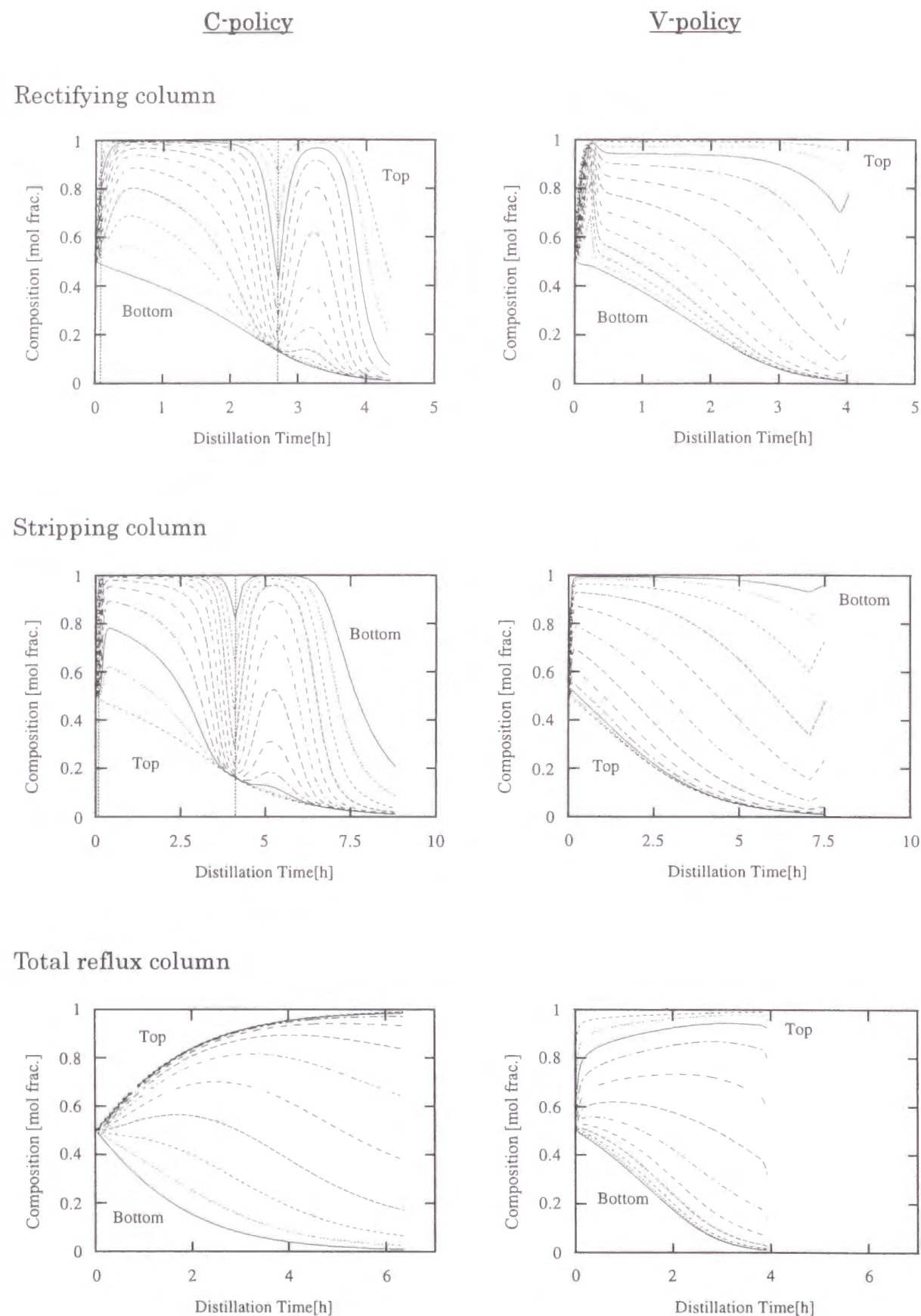


Fig. 3-6 Optimal composition profiles of three columns (Base case)

## 3.4.2 気液平衡関係と分離性能

多くの分離条件で回収部型塔の分離性能が濃縮部型塔に劣る結果については、気液平衡関係の非対称性が主な原因である。即ち、相対揮発度一定の条件のもとでは、分離の推進力となる  $y(x) - x$  (ここで、 $x$  は低沸成分のモル分率、 $y(x)$  は  $x$  に平衡な蒸気の低沸成分モル分率) の値が、Fig. 3-7 の左図に示すように  $x = 0.5$  の線に対して  $x$  の小さい方に膨らんでいる。このような条件下では、操作線の傾きが1より小さい濃縮部型塔で、リボイラーに高濃度の高沸成分を濃縮することに比べ、操作線の傾きが1より大きい回収部型塔で、還流槽に高濃度の低沸成分を濃縮することの方が難しくなる。この気液平衡関係の特徴が、回収部型塔の分離性能が濃縮部型塔に比べ劣る主な原因である。

したがって、気液平衡関係の特徴が変われば、Table 3-3 とは異なった結果になることが予想される。Fig. 3-7 の右図は、(3-25)式から(3-27)式に示される、相対揮発度が2/1で一定 (Case E1)、 $y(x) - x$  が  $x = 0.5$  で左右対称 (Case E2)、および  $y(x) - x$  の値が Case E1 と  $x = 0.5$  に対して対称 (Case E3) である系に対して、 $y(x) - x$  対  $x$  のグラフをプロットしたものである。

$$\text{Case E1: } y(x) = \frac{2x}{x+1} \quad (3-25)$$

$$\text{Case E2: } y(x) = \frac{5}{3}x - \frac{2}{3}x^2 \quad (3-26)$$

$$\text{Case E3: } y(x) = \frac{3x - 2x^2}{2 - x} \quad (3-27)$$

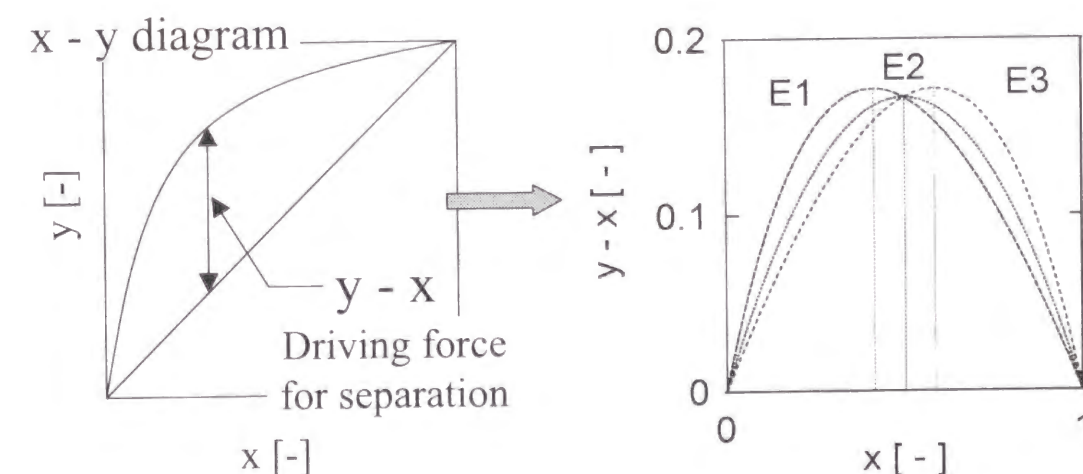


Fig. 3-7 Three different VLE conditions

Case E1~E3 に対して、製品スペックを低沸、高沸製品とも 95% として、V-policy を導出した結果得られた CAP を Table 3-4 に示す。

Table 3-4 CAP for Case E1 – E3

	Rectifying column	Stripping column	Total reflux column
Case E1	18.9	13.6	19.1
Case E2	16.0	14.2	16.6
Case E3	13.6	13.4	15.5

Table 3-4 から分かるように、 $y(x)-x$  のピークが低沸成分組成の高い方にずれるにしたがい、濃縮部型塔の CAP が減少し、次第に回収部型塔が有利になっていることがわかる。

以上まとめると、濃縮部型塔と回収部型塔の性能の優劣は、低沸製品、高沸製品の分離のしやすさによって定まる。そして、低沸製品の純度が低く設定された Case 2b や  $y(x)-x$  のピークが  $x$  の大きい方にある Case E3 の場合のように、低沸製品の濃縮が高沸製品の濃縮よりも容易な場合に限り、回収部型塔は濃縮部型塔より高い分離性能を示す。

### 3.4.3 還流量最適化の効果

Table 3-2 に示す 8 ケースの分離条件に対して、還流量の最適化による CAP 増加割合の平均は対 C-policy で、濃縮部型塔で 14.5%、回収部型塔で 26.1%、全還流型塔で 61.5% となった。他の構造に比べ、全還流型塔では還流量を時間とともに操作することで、評価が大きく向上することが確認された。逆にいえば、全還流型塔の操作法として還流量を一定とする C-policy は、たとえ初期ホールドアップを最適化したとしても、還流量を最適に操作する V-policy に比べ分離性能の点で著しく劣る場合のあることが明らかになった。

3 種類の塔に対して、標準設定で C-policy を行った際の、塔内組成の時間変化および還流量とリボイラーホールドアップ（回収部型塔では還流槽ホールドアップ）の時間変化を、Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に示す。また、V-policy を行った際の結果を同じく Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に示す。組成変化は、濃縮部型塔および全還流型塔では低沸成分を、回収部型塔では高沸成分を、還流槽からリボイラーまでの全ての段についてプロットした。また、組成変化を示す図中の垂直な破線は、全還流運転期間、製品抜き出し期間、スロップカット抜き出し期間の境界を示す。

全還流型塔では、還流量を時間の関数として最適に操作する V-policy により、塔頂還流槽の組成変化パターンは C-policy の場合と大きく変わり、短時間で分離が終了

している。そして、Fig. 3-5 に示すように始めにリボイラーに可能な限り多くの原料を供給し、リボイラー槽のホールドアップを徐々に減少させる操作が最適となった。このような操作をすることにより、リボイラーホールドアップや塔内組成の変化パターンは、濃縮部型塔のパターンに似たものとなっている。この結果から、与えられた分離条件のもとでは、濃縮部型塔の操作法（リボイラーに原料を供給し、そのホールドアップを徐々に減少させる操作法）が、効率的な操作法であるということが出来る。

一方、濃縮部型塔と回収部型塔では、V-policy を用いても、原料槽（濃縮部型塔のリボイラー、回収部型塔の還流槽）の組成変化パターンは、それほど大きく変わっていない。これは、塔頂、塔底のどちらかに原料を貯え、他方から製品を抜き出すという操作法では、還流量を最適化しても、原料槽のホールドアップの時間変化を大きく変えることはできず、その結果、これらの貯留槽の組成変化も大きく変わらない。濃縮部型塔と回収部型塔で、還流量を最適化しても CAP の値があまり改善されないのは、このように可能な操作が制限されることによるものと考えられる。

議論をより明確にするために、トレイホールドアップが無視小であるような全還流型塔を考える。トレイホールドアップが無視小である全還流型塔では、リボイラー槽ホールドアップおよびリボイラー槽液組成が既知であれば、物質収支によって還流槽ホールドアップおよび還流槽液組成が決まる。Base case の分離を全還流型塔の C-policy で分離した場合、リボイラー槽ホールドアップは Fig. 3-5 に示すように 50.3 kmol に蒸留中維持される。この場合、もしリボイラー槽内液組成が 0.20 であれば、還流槽内液組成は 0.804 になる。トレイホールドアップが無視小であるので、全還流型塔は擬定常状態にあると考えられる。したがって、トレイホールドアップの液組成は気液平衡曲線から求められ、Fig. 3-8 のような操作線を描くことができる。全還流型塔では炊き上げ蒸気量と還流液量が等しいため、操作線の傾きは 1.0 になる。Fig. 3-8 に示すように、全還流型塔を C-policy で運転した場合、塔頂から 2、3 段目までのトレイホールドアップ液組成はほとんど同じである。この結果は、塔頂から 2、3 段目のトレイは分離に有効に利用されておらず、低沸成分の濃縮が全還流型塔の分離性能を支配していることを示している。このような状況は、リボイラー槽ホールドアップを蒸留中徐々に増加させることで抑制することができる。リボイラー槽ホールドアップが 60 kmol で、リボイラー槽内の低沸成分液組成が 0.2 であるとする、還流槽の低沸成分液組成は 0.95 になる。このとき、還流槽のホールドアップを増加させるために、還流量は炊き上げ蒸気量に比べ小さくなる。Fig. 3-9 は、還流量が 40 kmol/h であるときの塔内の気液組成の変化を示したものである。グラフから分かるように、Fig. 3-8 の場合に比べ、塔内の各トレイが分離に有効に利用されていることがわかる。これが、リボイラー槽ホールドアップの最適プロファイルが、蒸留開始時から徐々にホールドアップを減少させる操作になる理由の一つである。

一方 Case 2b では、全還流型塔の最適ホールドアッププロファイルは、蒸留中はほぼ一定値に維持する操作になっている。したがって、V-policy によってもそれほど分離



性能は改善されない。Case 2b では、低沸製品スペックが高沸製品スペックに比べて緩いため、低沸製品の濃縮は蒸留時間に対する影響は小さい。

以上の議論から、最適ホールドアッププロファイルは、高沸、低沸両製品の分離のし易さに依存することがわかる。

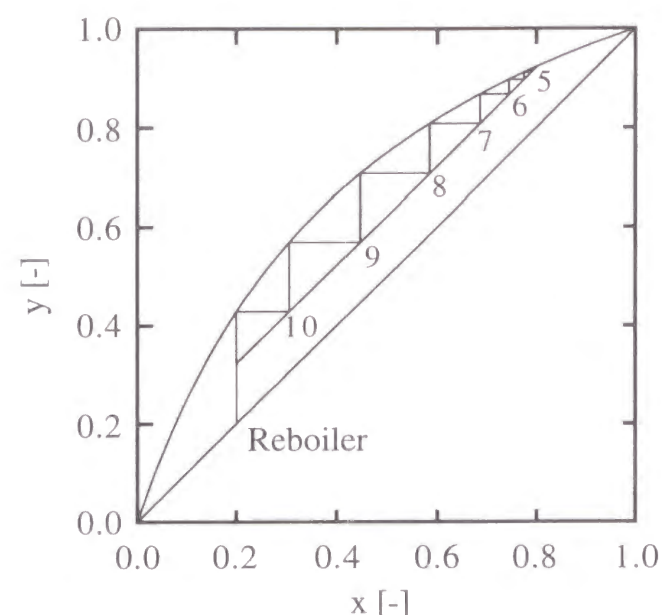


Fig. 3-8 Composition profile for C-policy

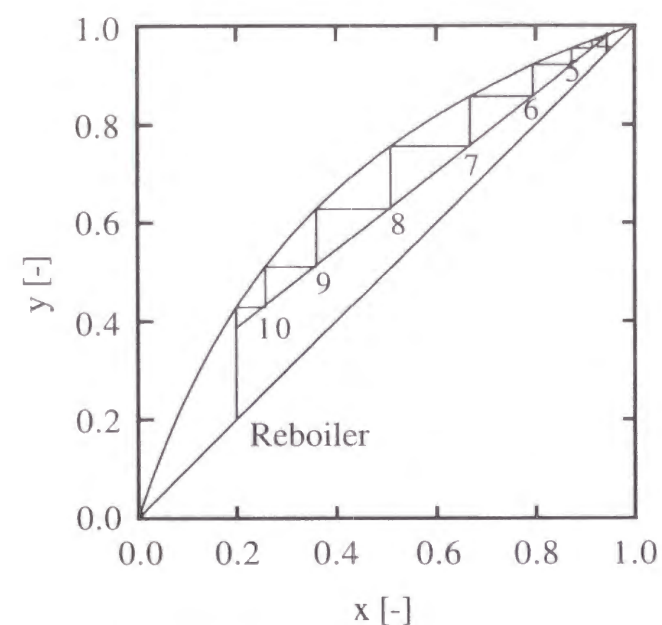


Fig. 3-9 Composition profile for V-policy

### 3.4.4 全還流型塔の優位性

標準設定のような、相対揮発度が一定で両製品のスペックに差のない設定では、高沸製品の濃縮が低沸製品の濃縮よりも容易であり、濃縮部型塔が回収部型塔より高い分離性能を示すことを前節で説明した。また、全還流型塔は、還流量を最適に操作する V-policy により濃縮部型塔に近い操作を行うことができることから、濃縮部型塔と同等の分離性能を出すことができることを示した。

Table 3-4 に示すように、Case E3 では、回収部型塔と濃縮部型塔の CAP 値はほぼ同じとなっている。また、全還流型塔の操作パターンも、初めに還流槽に可能な限りの原料を仕込み、還流槽ホールドアップを徐々に減らす、という回収部型塔の運転法に近い操作が最適になっている。このケースでは、濃縮部型塔のリボイラーホールドアップの変化は、全還流型塔のリボイラーホールドアップの最適な操作パターンと大きく異なる。よって、濃縮部型塔の分離性能は、全還流型塔に比べかなり悪くなっている。

一方、Fig. 3-10 に示すように、Case E2 のように両製品の分離の難しさが同程度の場合、還流槽とリボイラーホールドアップを初めから製品量に近い値に保持するという、濃縮部型、回収部型塔のどちらの塔の操作法とも異なる操作法が最適になる。そしてこの場合、全還流型塔の分離性能は、他の 2 塔に比べ大きく向上する。ただし、全還流型塔における C-policy と V-policy の間の操作の違いは小さくなり、還流量を時間の関数として最適化する V-policy による CAP の値の向上も小さくなる。

Fig. 3-10 に示すように、全還流型塔では、還流量を操作することにより濃縮部型、回収部型のどちらのタイプの塔の運転パターンも実現できる。このことが、全還流型塔が Table 3-2 に示した全ての分離条件に対して他の塔と同等か、それ以上の分離性能を有する理由である。



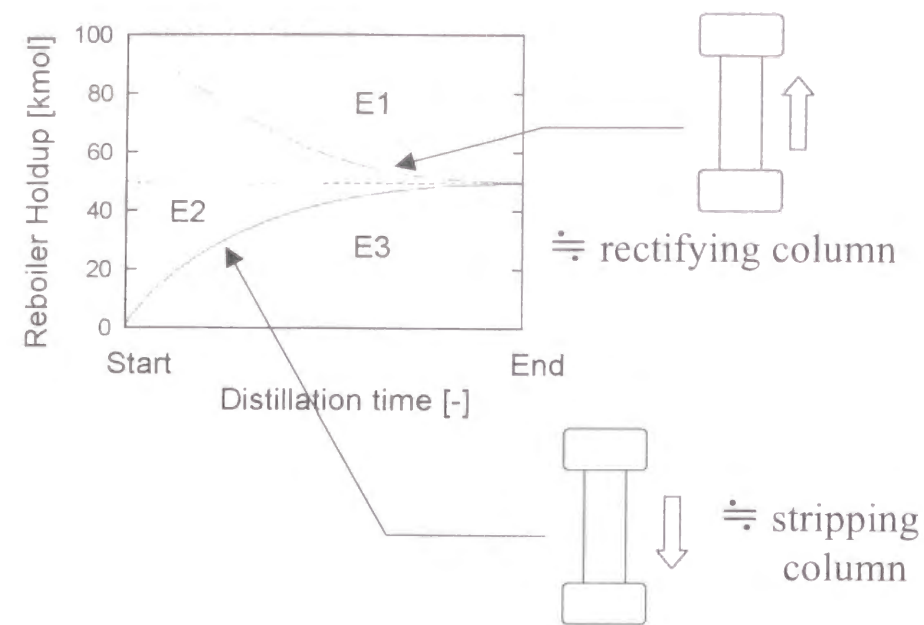


Fig. 3-10 Optimal reboiler holdup profiles for Case E1 – Case E3

### 3.5 3成分系分離の最適操作

続いて、3成分系分離を対象として、濃縮部型塔、回収部型塔および全還流型塔の最適操作法について検討した。蒸留塔はTable 3-1に示す2成分系分離に用いたカラムと同じ仕様のカラムを使用した。また、分離条件の違いが分離性能におよぼす影響を調べるために、Table 3-5に示す13通りの異なる分離条件に対してV-policyを導出した。なお、すべての分離条件において、各成分とも原料の60%以上を製品として得るという制約条件を加えた。

Table 3-5中の各分離条件に対してV-policyを導出したときのCAP値をTable 3-6に示す。Table 3-6に示すように、13の異なる分離条件に対して、V-policyによるCAPの増加率（対C-policy）は、濃縮部型塔で12.2%、回収部型塔で28.7%、全還流型塔で52.2%となった。2成分系分離時と同様に全還流型塔の分離性能が他の塔に比べ大きく改善されている。

Table 3-5 Operating conditions for ternary separation

	Feed composition (light/int./heavy)	Product specification (light/int./heavy)	Relative volatility (light/int./heavy)
Case 5 (Base case)	0.30 / 0.40 / 0.30	0.95 / 0.95 / 0.95	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 6a	<b>0.60 / 0.20 / 0.20</b>	0.95 / 0.95 / 0.95	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 6b	<b>0.20 / 0.60 / 0.20</b>	0.95 / 0.95 / 0.95	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 6c	<b>0.20 / 0.20 / 0.60</b>	0.95 / 0.95 / 0.95	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 7a	0.30 / 0.40 / 0.30	<b>0.99 / 0.99 / 0.99</b>	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 7b	0.30 / 0.40 / 0.30	<b>0.80 / 0.80 / 0.99</b>	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 7c	0.30 / 0.40 / 0.30	<b>0.80 / 0.99 / 0.80</b>	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 7d	0.30 / 0.40 / 0.30	<b>0.99 / 0.80 / 0.80</b>	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 7e	0.30 / 0.40 / 0.30	<b>0.80 / 0.99 / 0.99</b>	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 7f	0.30 / 0.40 / 0.30	<b>0.99 / 0.80 / 0.99</b>	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 7g	0.30 / 0.40 / 0.30	<b>0.99 / 0.99 / 0.80</b>	9.0 / 3.0 / 1.0
Case 8a	0.30 / 0.40 / 0.30	0.95 / 0.95 / 0.95	<b>16.0 / 4.0 / 1.0</b>
Case 8b	0.30 / 0.40 / 0.30	0.95 / 0.95 / 0.95	<b>6.25 / 2.5 / 1.0</b>

Table 3-6 CAP for each operating condition (ternary separation)

	Rectifying column		Stripping column		Total reflux column	
	C-policy	V-policy	C-policy	V-policy	C-policy	V-policy
Case 5 (Base case)	19.7	22.2	8.1	10.6	16.7	23.1
Case 6a	24.1	26.6	7.8	9.5	18.6	28.0
Case 6b	18.8	21.2	9.2	11.9	15.4	22.0
Case 6c	27.7	30.3	10.8	14.3	26.9	32.0
Case 7a	12.8	15.2	4.7	6.4	9.9	15.8
Case 7b	24.4	26.7	17.2	20.8	29.7	31.5
Case 7c	18.7	21.8	6.8	8.7	14.8	28.0
Case 7d	30.1	31.7	11.3	13.8	18.6	32.9
Case 7e	15.3	17.9	6.4	8.0	13.8	21.1
Case 7f	21.2	23.5	9.9	13.0	17.5	26.6
Case 7g	16.9	18.9	5.3	7.0	11.2	19.8
Case 8a	27.5	29.9	9.4	12.3	20.1	30.8
Case 8b	14.8	17.1	6.9	9.1	13.8	17.8

Table 3-6 に示す 3 成分系分離における各バッチ蒸留プロセスの分離性能の特徴をまとめると以下ようになる。

- ・ 全還流型塔は濃縮部型塔および回収部型塔に比べ、V-policy による分離性能の改善（対 C-policy）の度合いが大きい。
- ・ 回収部型塔の分離性能は多くの条件で他の塔に劣る。
- ・ 塔頂での分離が塔底での分離に比べて用意である分離条件では、全還流型塔の分離性能は濃縮部型塔を大きく上回る。

3 種類のバッチ蒸留プロセスを用いて、Case 5 (Base case) に C-policy および V-policy を適用した時の、還流量およびリボイラー槽ホールドアップ（回収部型塔は還流槽ホールドアップ）、還流槽内液組成（回収部型塔はリボイラー槽内液組成）の経時変化を Fig. 3-11 および Fig. 3-12 にそれぞれ示す。なお、グラフ中の破線は製品分離期間、スロップカット分離期間の境界線である。

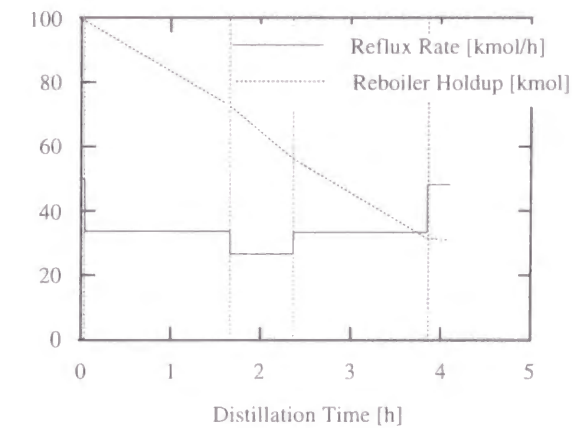
Fig. 3-11 に示すように、Case 5 における全還流型塔の V-policy は、2 成分系分離時と同様に、まず最初に原料の多くをリボイラー槽に供給し、蒸留中リボイラー槽ホールドアップを徐々に減少させるという濃縮部型塔に近い操作となった。一方、Case 7b における V-policy は、Case 5 の場合と異なり、蒸留開始時にリボイラー槽に原料の 60 % 程度を供給し、中間沸点製品の濃縮開始時にも、製品量に相当する原料をリボイラー槽から還流槽に移すという C-policy に近い操作となった。したがって、Case 7b では V-policy による CAP の改善の度合いは小さくなっている。

Case 5 や Case 7b のように製品スペックが緩く分離が比較的容易な条件の場合には、Fig. 3-11 および Fig. 3-12 に示すように、全還流型塔ではスロップカットを抜き出さない。一方、Case 7a、Case 7e、Case 7g といった分離が困難な条件では、それぞれ 4.8 kmol、4.2 kmol、8.8 kmol のスロップカットを抜き出している。このように全還流型塔においてもスロップカットの抜き出しを考慮することで、全還流型塔は濃縮部型塔、回収部型塔に比べて高い分離性能を示すことが明らかになった。

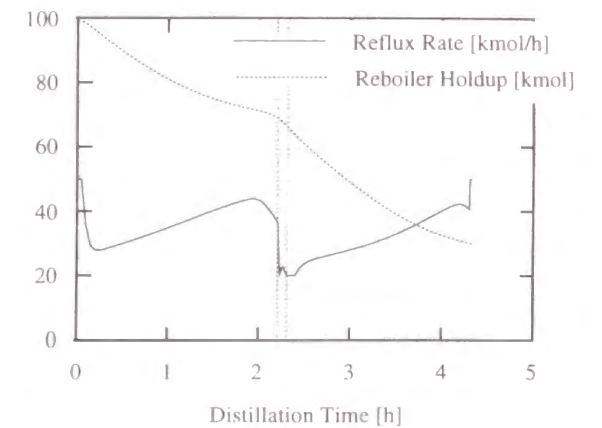
全還流型塔は、還流量を最適に操作することによって濃縮部型塔、回収部型塔いずれのタイプの操作法をも実現できる。したがって、あらゆる分離条件に対して濃縮部型塔、回収部型塔と同等かそれ以上の分離性能を有する。また、従来問題であった製品スペックが高いような難しい分離条件に対しても、スロップカットの抜き出しを考慮することで全還流型塔は高い分離性能を有する。

### C-policy

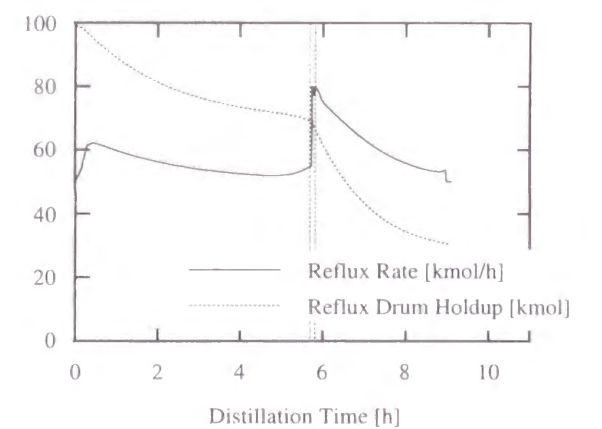
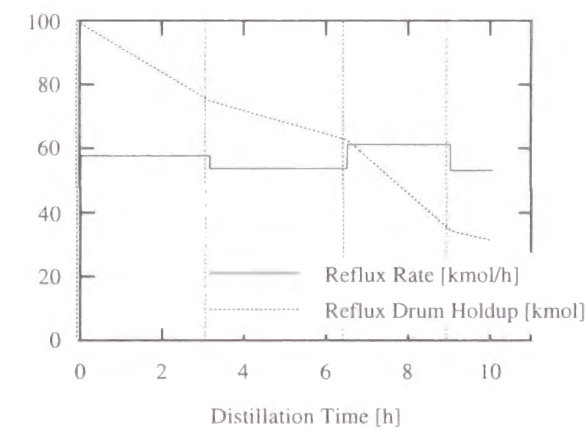
#### Rectifying column



### V-policy



#### Stripping column



#### Total reflux column

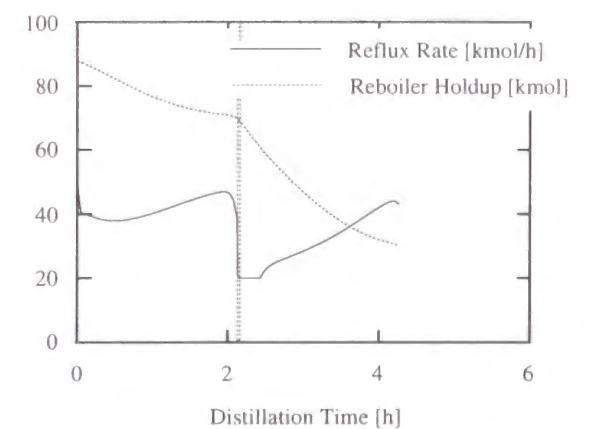
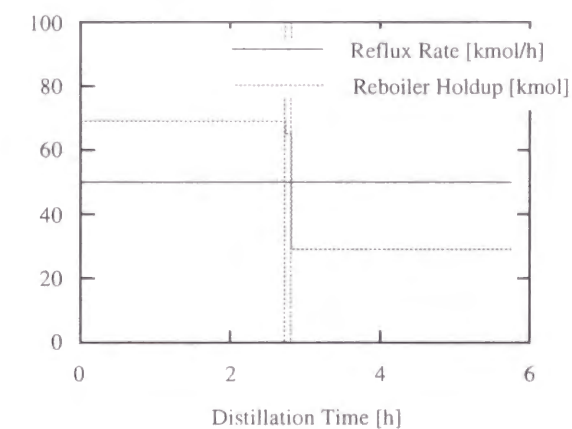


Fig. 3-11 Optimal operation profiles for three columns (Base case)



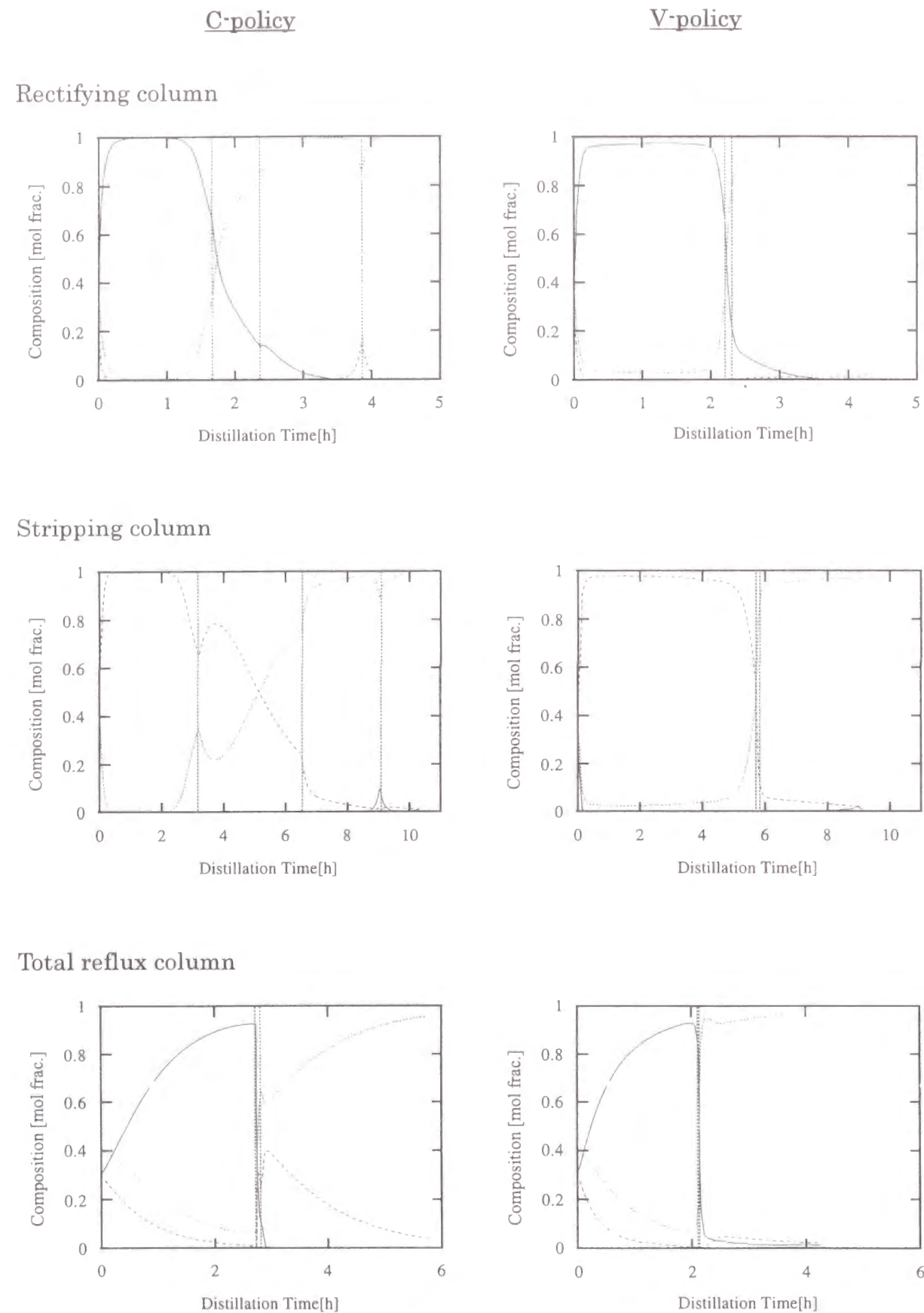


Fig. 3-12 Optimal composition profiles for three columns (Base case)

### 3.6 還流槽への製品貯留を考慮した濃縮部型塔の最適操作

前節までに、濃縮部型塔、回収部型塔および全還流型塔の最適操作法についての検討を進めてきた。濃縮部型塔では塔頂より製品を抜き出しながら分離し、一方、全還流型塔では還流槽に製品を貯留しながら分離する。そこで、新しいバッチ蒸留プロセスとして Fig. 3-13 に示す還流槽への製品貯留を考慮した濃縮部型塔（以後 R&T column と呼ぶ）を考え、その最適操作法について検討した。このバッチ蒸留プロセスは、還流槽からの製品抜き出しを考慮した全還流型塔と考えることもでき、濃縮部型塔、全還流型塔いずれの蒸留塔の操作をも実現できる装置構造となっている。したがって、蒸留中還流量および還流槽ホールドアップを独立に変化させることができる。

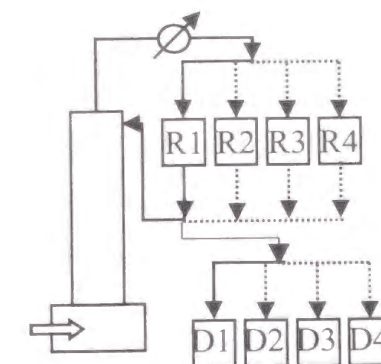


Fig. 3-13 R&amp;T type batch distillation column

このバッチ蒸留プロセスを用いて3成分系を分離する際の操作法は以下のようになる。

1. 原料を還流槽およびリボイラー槽に供給し、低沸製品の還流槽（R1）での濃縮および製品タンク（D1）への抜き出しを行う（0 ～  $t_1$ ）
2. 還流槽を R2 へ、製品タンクを D2 へ切り替える（ $t_1$ ）続いて、リボイラー槽から適量の原料を還流槽 R2 に写し、スロップカットの濃縮および抜き出しを行う（ $t_1$  ～  $t_2$ ）
3. 還流槽を R3 へ、製品タンクを D2 へ切り替え（ $t_2$ ）、中間沸点製品の濃縮および抜き出しを行う（ $t_2$  ～  $t_3$ ）
4. 還流槽を R4 へ、製品タンクを D4 へ切り替え（ $t_3$ ）、スロップカットを分離する（ $t_3$  ～  $t_4$ ）

還流槽への製品貯留を考慮した濃縮部型塔を用いた3成分系の分離は、Fig. 3-14 に示すように4つの期間に大別される。また、Fig. 3-14 中の各時刻では次のような制約がある。



- t<sub>1</sub> : R1+D1 の低沸成分組成が低沸製品スペック以上であること
- t<sub>2</sub> : 制約なし
- t<sub>3</sub> : R3+D3 の中間沸点成分組成が中間沸点製品スペック以上であること
- t<sub>4</sub> : リボイラー槽の高沸成分組成が高沸製品スペック以上であること

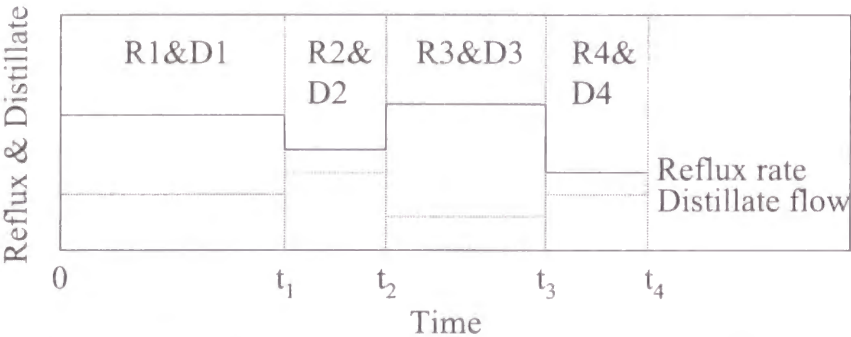


Fig. 3-14 Reflux rate and distillate flow profile for R&T column

まず、Table 3-1 に示すカラム条件の下で、Table 3-2 に示す 2 成分系分離を対象に還流槽への製品貯留を考慮した濃縮部型塔の V-policy を導出した。各分離条件における CAP 値を、Table 3-7 に示す。なお、表中には新構造の CAP 値の他に、濃縮部型塔および全還流型塔の CAP を併せて示した。Table 3-7 に示すいずれの分離条件に対しても、新構造のバッチ蒸留プロセスの V-policy は、全還流型塔のように塔頂から製品の抜き出しを行わない操作となり、CAP 値は全く同じ値になった。この結果から、2 成分系分離の場合には、たとえ塔頂からの抜き出しが可能な構造であっても、全還流型塔の操作法が最適になることがわかった。

Table 3-7 CAP of R&T column for binary separation

	Rectifying column	Total reflux column	R&T column
Base case	24.6	25.5	25.5
Case 1a	27.0	27.6	27.6
Case 1b	25.6	26.0	26.0
Case 2a	51.2	52.4	52.4
Case 2b	31.4	44.9	44.9
Case 2c	28.3	33.3	33.3
Case 3a	34.2	34.9	34.9
Case 3b	18.7	20.5	20.5

続いて、Table 3-5 に示す 3 成分系分離に対しても同様に V-policy を導出した。各分離条件における CAP 値を Table 3-8 に示す。また、分離条件が Base case の場合の還流量、留出液流量、製品タンクホールドアップの経時変化を Fig. 3-15 に示す。

Table 3-8 CAP of R&T column for ternary separation

	Rectifying column	Total reflux column	R&T column
Case 5 (Base case)	22.2	23.1	23.2
Case 6a	26.6	28.0	28.1
Case 6b	21.2	22.0	22.0
Case 6c	30.3	32.0	32.1
Case 7a	15.2	15.8	15.8
Case 7b	26.7	31.5	31.5
Case 7c	21.8	28.0	28.1
Case 7d	31.7	32.9	32.9
Case 7e	17.9	21.1	21.2
Case 7f	23.5	26.6	26.6
Case 7g	18.9	19.8	19.9
Case 8a	29.9	30.8	30.8
Case 8b	17.1	17.8	17.9

Fig. 3-15 に示すように、Base case の V-policy は、低沸製品分離後のスロップカットの抜き出しのみを行い、他の期間は全還流運転を行う操作となった。このケースのように、この後の分離に不要な成分を全還流運転によって分離するのではなく、塔内から抜き出すことで分離性能が若干向上するケースがあった。しかし、すべての分離条件において、塔内より製品もしくはスロップカットを抜き出すことによる分離性能改善への効果は小さく、操作の容易さの点からも全還流型塔が最適であるといえる。

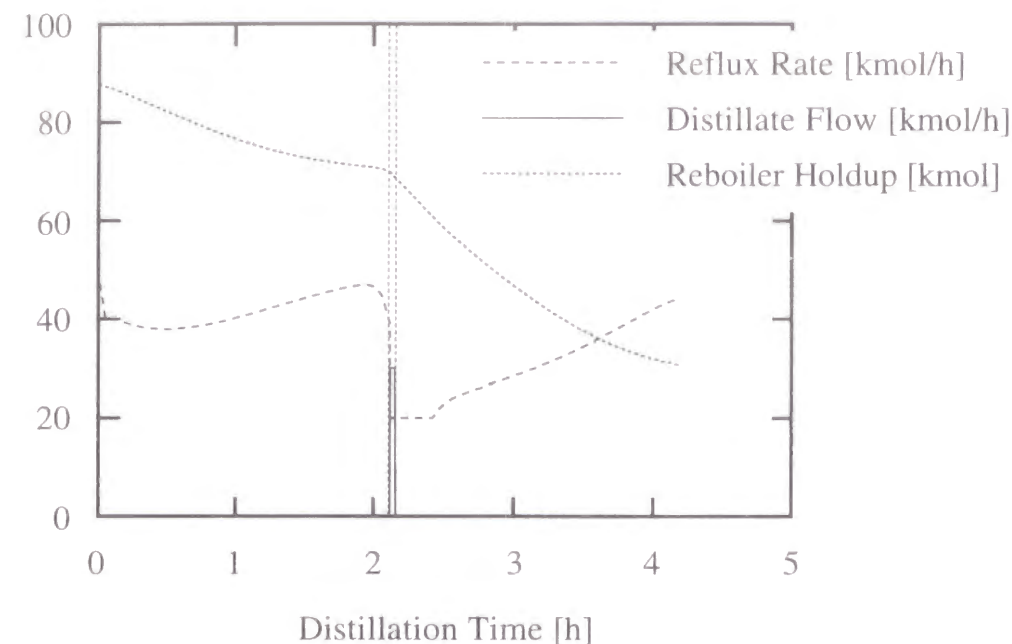


Fig. 3-15 Optimal operation of R&amp;T column for base case

### 3.7 結言

濃縮部型塔、回収部型塔、全還流型塔という3種類のバッチ蒸留プロセスに対して、V-policyを導出するシステムを開発した。そして、開発したシステムを用いて、種々の分離条件に対して還流量の最適な操作パターンを求めた結果、バッチ蒸留に関して、以下の特徴が明らかになった。(1) 低沸製品の濃縮が高沸製品の濃縮よりも容易な場合に限り、回収部型塔は濃縮部型塔より高い分離性能を示す。(2) 濃縮部型塔と回収部型塔では、V-policyを適用しても分離性能はあまり向上しないが、全還流型塔ではV-policyを行うことで分離性能は大きく向上する。(3) 全還流型塔にV-policyを適用した場合、多くの分離条件で他の2塔と同等か、それ以上の分離性能を有する。特に、低沸成分の分離が、高沸成分の分離に比べ容易な時、全還流型塔は濃縮部型塔に比べ良い分離性能を示す。

全還流型塔は通常の濃縮部型塔に比べ、実際に用いられている例は少ない。それは、全還流型塔は濃縮部型塔に比べ、分離性能が劣ると考えられていたからである。本研究では、2、3成分混合物の分離に対してV-policyを用いることで、全還流型塔は他の形式の塔に比べ良好な分離性能を示すことを明らかにした。

## 第4章

### 多重効用型バッチ蒸留システムの最適操作

#### 4.1 緒言

バッチ蒸留プロセスは、分離すべき成分や処理量の変動に対して柔軟に対応できるため、製品需要や寿命の予測が難しい近年の化学産業にとって有効な分離プロセスであるといえる。一方、バッチ蒸留プロセスは連続蒸留プロセスに比べ、エネルギー消費量の観点から劣ると考えられている。そこで、バッチ蒸留プロセスの消費エネルギー量の削減は、バッチ蒸留プロセスの用途を広げる上で非常に重要な問題である。

前節で説明したように、バッチ蒸留プロセスの装置構造は、全還流型塔、回収部型塔、全還流型塔に大まかに分類される。これら3つの蒸留プロセスの中で、化学産業で実際に広く用いられているのが濃縮部型塔である。したがって、バッチ蒸留プロセスの省エネルギー性を高めるための最適操作の研究は、主として濃縮部型塔を対象としたものであった。しかし近年、新しい構造を有するバッチ蒸留プロセスがHasebeら(1995)やSkogestadら(1997)によって提案されている。その1つがFig. 4-1に示す中間貯留槽を有するバッチ蒸留プロセスである。

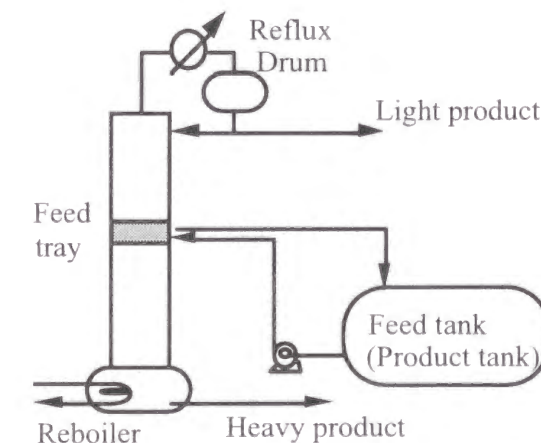


Fig. 4-1 Batch distillation column with middle vessel

中間貯留槽を有するバッチ蒸留プロセスは、以下のような点で従来型のバッチ蒸留プロセス（濃縮部型塔）と異なる。

- (1) フィードはリボイラー槽ではなく中間貯留槽に供給される



(2) 低沸成分、高沸成分はそれぞれ塔頂、塔底より同時に抜き出され、製品は製品タンク（中間貯留槽）内で濃縮される。

中間槽を有するバッチ蒸留プロセスの発想は以下のようなものであった。低沸、高沸の不純物をわずかに含む溶液から不純物を除去する場合、濃縮部型塔を用いれば低沸の不純物の除去は容易であるが、大量の製品を留出液として抜き出さなければならない。回収部型塔を用いれば少量の高沸不純物の除去後、大量の製品を缶出液として抜き出さなければならない。大量の製品を塔外に抜き出す蒸留操作をせずに得るには、まず濃縮部型塔で低沸不純物を除去し、その後回収部型塔を用いて高沸の不純物を除去すればよい。これを同時に行えるように1塔にまとめた構造がFig. 4-1に示す中間貯留槽を有するバッチ蒸留プロセスであった。この塔では、大部分の原料を中間貯留槽に供給し、塔頂と塔底から不純物を同時に抜き出すことにより、中間貯留槽に製品の濃縮を行う。この塔は、Fig. 4-2に示すように濃縮部型塔と回収部型塔がヒートインテグレーションした構造に近いため、消費エネルギーという観点からも好ましい構造である。

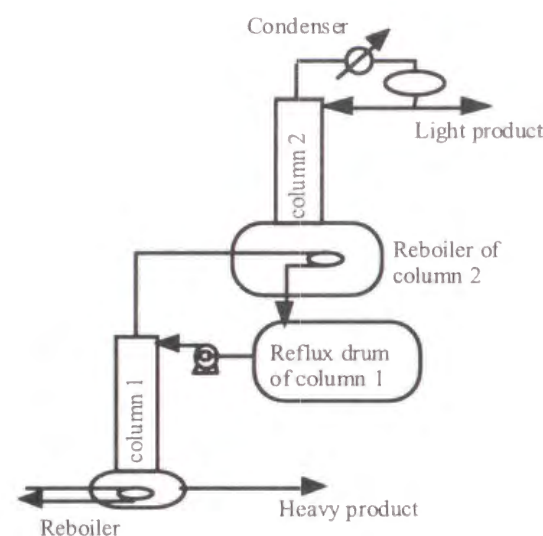


Fig. 4-2 Heat integrated batch distillation columns

Hasebe ら（1996）は、中間貯留槽を有するバッチ蒸留プロセスにおいて、塔頂、塔底からの抜き出しの有無を含む多くの構造に対してその分離性能を比較した。Fig. 4-3に3成分系分離を対象とした6つの異なる構造を有するバッチ蒸留プロセスを示す。図中のL、M、Hはそれぞれ低沸成分、中間沸点成分、高沸成分を示し、矢印はその成分を塔内より抜き出すことを意味する。Type Aは濃縮部型塔で、Type Bは高沸製品を塔底から逐次抜き出す回収部型塔である。Type C～Type Fは中間貯留槽を有するバッチ蒸留プロセスである。Type CはFig. 4-1に示すバッチ蒸留プロセスで

ある。Type DはType Cと同じく中間貯留槽を有するバッチ蒸留プロセスであるが、高沸製品をリボイラー槽に貯留しながら濃縮する点でType Cと異なる。Type EはType Dと逆に、低沸製品を還流槽に貯留しながら濃縮する構造となっている。Type Fは同じく中間貯留槽を有するバッチ蒸留プロセスであるが、Type Cと異なり低沸製品、高沸製品をそれぞれ還流槽、リボイラー槽に貯留しながら濃縮分離する構造となっている。

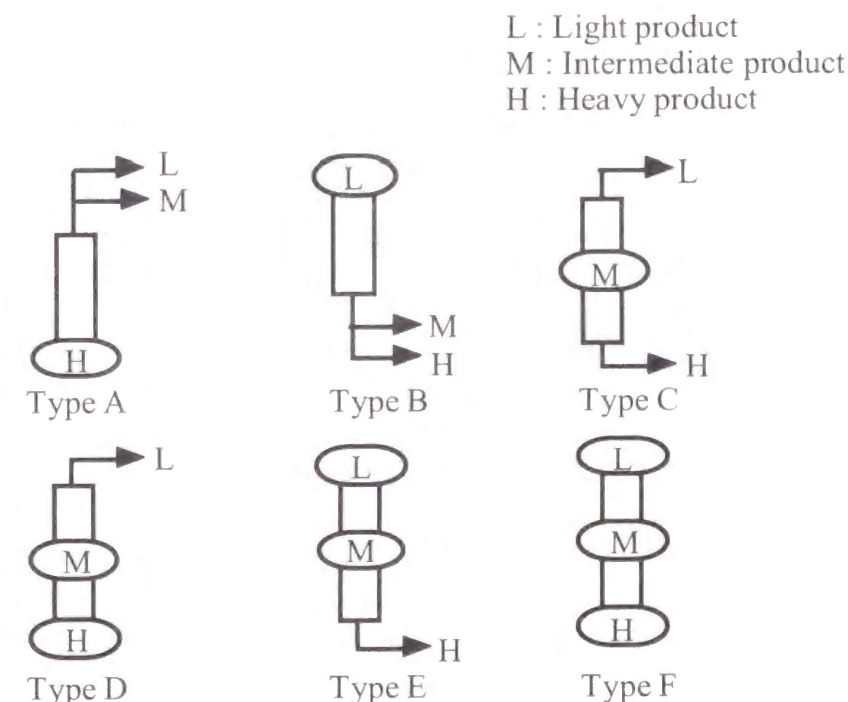


Fig. 4-3 Six types of batch distillation column

上記の様々な構造を有するバッチ蒸留プロセスの分離性能について多くの研究が行われている。Barolo ら（1996）は、3成分系混合物から低沸、高沸不純物を除去する分離に対して、全蒸留期間において製品を抜き出さないType Fが低沸、高沸不純物を抜き出すType Cに比べ優れていることを報告している。また、Hasebe ら（1996）は、多くの分離条件に対してシミュレーションによる上記6構造の分離性能を比較した結果、抜き出しを行わずに全還流運転で製品を濃縮するType Fが最適であるという結果を報告している。

Type Fのバッチ蒸留プロセスは、一度に3成分系混合物の分離しかできないが、カラムの途中に中間貯留槽を加えることで一度に3成分系以上の混合物の分離が可能になる。しかし、より多成分の混合溶液の分離をType Fのバッチ蒸留プロセスで分離しようとする、より多くの中間貯留槽が必要となり、塔高が高くなりすぎるという問題が生じる。そこで、カラムを中間貯留槽の部分で複数のカラムに分割したFig. 4-4に示すバッチ蒸留プロセスがHasebe ら（1995）によって提案された。このバッチ蒸留プロセスは、M塔のカラムが連結した構造からなり、それぞれのカラム下



の製品タンクに最大  $M+1$  成分の製品を同時に分離濃縮することができる。このバッチ蒸留プロセスでは、リボイラー槽に供給した熱が複数のカラムで何度も繰り返し利用されるため、このバッチ蒸留プロセスを以下、多重効用型バッチ蒸留システム (Multi-Effect Batch Distillation system: MEBAD) と呼ぶ。本章では、この多重効用型バッチ蒸留システムの最適操作および分離性能について検討した。

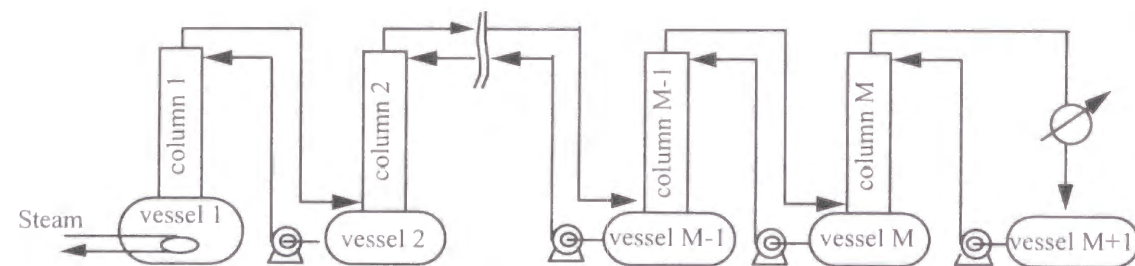


Fig. 4-4 Multi-Effect Batch Distillation System (MEBAD)

## 4.2 多重効用型バッチ蒸留システム

### 4.2.1 多重効用型バッチ蒸留システムの装置構造と操作法

$M+1$  成分までの分離を同時に行うことのできる多重効用型バッチ蒸留システム (MEBAD) は、Fig. 4-4 に示すように  $M$  塔の独立した製品タンクを有するバッチ蒸留プロセスが連結した構造からなり、第 1 塔のみがリボイラーを、第  $M$  塔 (最終塔) のみがコンデンサーを持つ。操作は、次のような手順で行う。まず、全ての製品タンクに原料を供給し、1 塔目のリボイラー (製品タンクを兼ねる) で炊き上げを行う。個々の蒸留塔では、塔頂からの蒸気は次の塔の塔底に炊き上げ蒸気として、塔底からの抜き出し液は前の塔の塔頂に還流液として供給し、プロセス全体としては全還流運転を続ける。 $i$  番目の高沸成分は  $i$  番目の製品タンクに徐々に蓄積され、各製品タンクが最終製品スペックを充足した時点で蒸留終了となる。

このように MEBAD では、塔頂からの蒸気は次の塔に直接フィードされるため、リボイラーへ供給した熱は  $M$  塔で  $M$  回に渡って繰り返し利用され、蒸発潜熱は有効に利用される。また、複数の製品タンクで同時に製品を分離できるので、逐次製品を分離する従来のバッチ蒸留プロセスによる分離に比べ蒸留時間の短縮が可能である。以上の特徴から、MEBAD は低エネルギー消費型のバッチ蒸留プロセスとして期待される。

MEBAD では、従来のバッチ蒸留プロセスと異なり、製品を装置内より抜き出さない。よって、原料の組成と量および各製品のスペックを指定し、塔内各段のホールドアップを無視と仮定できれば、各製品タンクの最終ホールドアップは物質収支によ

り予め計算できる。本プロセスの最も簡単な操作法は、蒸留中、各製品タンクのホールドアップを物質収支により決まる値に維持し続けることである。MEBAD による多成分系分離の例として、カラム数 4 の MEBAD を用いて、5 成分系の分離を行ったときの、各製品タンク中の製品組成の経時変化を Fig. 4-5 に示す。また、このときのシミュレーションの条件を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Column data

Number of columns	: 4
Number of stages of each column	: 10 (Reboiler and reflux drum are not included)
Amount of Feed	: 540 [kmol]
Feed composition (light→heavy)	: 0.2 / 0.2 / 0.2 / 0.2 / 0.2
Relative volatility (light→heavy)	: 81.0 / 27.0 / 9.0 / 3.0 / 1.0
Product specification [mol frac.]	: 0.95 / 0.95 / 0.95 / 0.95 / 0.95
Boil-up rate	: 100 [kmol/h]
Reflux flow rate	: 100 [kmol/h]
Tray efficiency	: 1.0
Setpoint of holdup in each tank	: 100 [kmol]

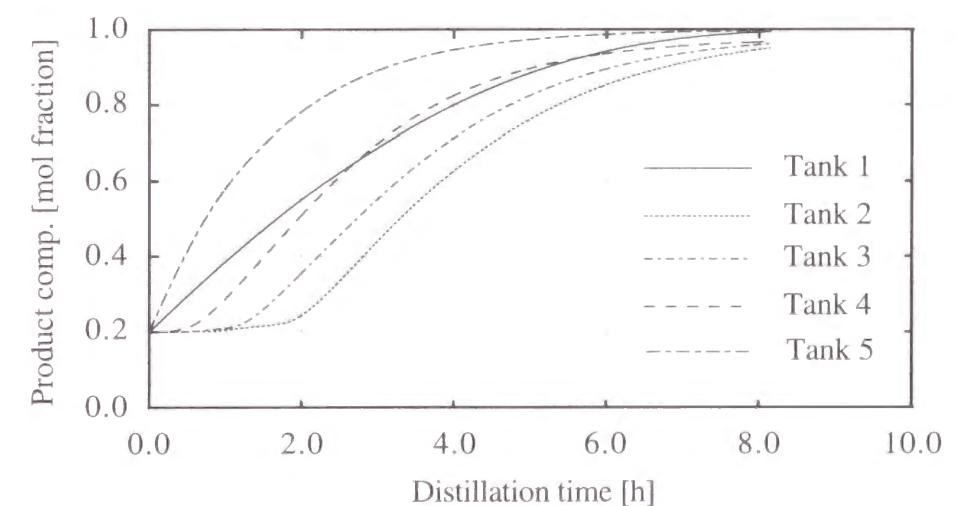


Fig. 4-5 Simulation result

今回のシミュレーションでは、製品スペックは全て 0.95 と設定した。各製品タンクのホールドアップ設定値を求めるために、各製品タンクに最終的に含まれる不純物を、キー成分に最も近い沸点を有する成分を高沸側から 1 つ、低沸側から 1 つ選択し、それらが同量不純物として製品に含まれると仮定した。例えば、第 2 タンクの最終的

な製品組成を、沸点の高い成分から順に 0.025 / 0.95 / 0.025 / 0.0 / 0.0 とした。ただし、リボイラー槽および還流槽にだけは、それぞれ最も沸点に近い低沸成分および高沸成分のみが不純物として含まれるとした。Fig. 4-5 から分かるように、蒸留が進むにつれて各製品タンクの製品組成は同時に濃縮され、全ての製品タンク中の製品が約 8 時間で製品スペックに達している。ただし、各製品タンクのホールドアップは、蒸留中完全に求めた設定値に制御されているものとする。

これまでも述べたように、多重効用型バッチ蒸留システムの最も簡単な操作法は、フィード組成、フィード量から物質収支式を用いて定まる最終製品量分の原料を各製品タンクに供給し、各製品タンクホールドアップをその値で一定に保つ方法である。しかし、このような各製品タンクホールドアップを一定とする操作が必ずしもエネルギー消費量の観点から最適であるとは限らない。そこで本章では、多重効用型バッチ蒸留システムの最適操作法の導出を行った。最適操作の導出では、最適操作による分離性能改善の効果を調べるために、以下に示す 2 通りの操作法を設定し、それぞれについて最適化計算を行った。

1. **一定操作 (C-policy)**: 各製品タンクの初期ホールドアップの最適値を導出し、各製品タンクのホールドアップを蒸留中その値で一定に保つ
2. **最適操作 (V-policy)**: 各製品タンクのホールドアップを時間の関数として最適化する。また、各製品タンクの初期ホールドアップも最適化する。

#### 4.2.2 多重効用型バッチ蒸留システムの動的モデル

本研究では、多重効用型バッチ蒸留システムの動的モデルを作成するにあたり、以下の(1)~(7)の仮定を導入した。

- (1) 塔は段塔とし、各段のモルホールドアップは一定とする。また、蒸気ホールドアップは無視できる。
- (2) 全ての段は完全混合で、気液は平衡状態にある。
- (3) 成分間の気液平衡関係は相対揮発度一定とする。

$$y_i = \frac{\alpha_i x_i}{\sum_i \alpha_i x_i} \quad (4-1)$$

- (4) 塔内は一定圧力で運転され、圧力損失は無視できる。
- (5) 炊き上げ蒸気量は一定とし、熱収支は考慮しない。また、塔の熱容量および放熱は無視できる。
- (6) コンデンサーは全縮とし、過冷却はしない。また、コンデンサーの液ホールドアップは無視できる。

- (7) 原料仕込み時間は無視でき、運転開始時にリボイラー、還流槽、各段上に沸点液が既に存在するものとする。また、各槽で濃縮された製品を抜き出す時間も無視できる。

以上の仮定の下での多重効用型バッチ蒸留システムの動的モデルは次のように定式化された。ただし、以下の動的モデルは中間タンク 1 槽の MEBAD の場合のものであり、中間タンク数によって若干の変更が必要である。

$$\text{Reboiler} \quad \frac{dH_{reb} x_{i,reb}}{dt} = L_N x_{i,N} - V_{reb} y_{i,reb} \quad (4-2)$$

$$\frac{dH_{reb}}{dt} = L_N - V_{reb} \quad (4-3)$$

$$\text{Middle vessel} \quad \frac{dH_j x_{i,j}}{dt} = L_{j-1} x_{i,j-1} - L_j x_{i,j} \quad (4-4)$$

$$\frac{dH_j}{dt} = L_{j-1} - L_j \quad (4-5)$$

$$\text{Tray} \quad \frac{dH_{tray,j} x_{i,j}}{dt} = (V_{j+1} y_{i,j+1} - V_j y_{i,j}) + (L_{j-1} x_{i,j-1} - L_j x_{i,j}) \quad (4-6)$$

$$\frac{dH_{tray,j}}{dt} = V_{j+1} - V_j + L_{j-1} - L_j = 0 \quad (4-7)$$

$$\text{Reflux drum} \quad \frac{dH_{ref} x_{i,ref}}{dt} = V_1 y_{i,1} - L_{ref} x_{i,ref} \quad (4-8)$$

$$\frac{dH_{ref}}{dt} = V_1 - L_{ref} \quad (4-9)$$

なお、モデル式中の使用記号は以下の通りである。



Notation

$t$	蒸留時間	[h]
$NC$	分離成分数	[-]
$L$	還流量	[kmol/h]
$V$	炊き上げ蒸気量	[kmol/h]
$H$	ホールドアップ	[kmol]
$x$	液組成	[mole frac.]
$y$	蒸気組成	[mole frac.]

Scripts

$i$	成分番号 (低沸成分から順に $i = 1, 2, \dots, NC$ )
$j$	段番号 (塔頂から順に $j = 1, 2, \dots, N$ )
$reb$	リボイラー槽
$ref$	還流槽
$tray$	トレイ

4.2.3 3成分系分離時の最適操作

多重効用型バッチ蒸留システムの V-policy の導出においては、(4-10)式で定義される Capacity Factor を用いた。

CAP = 総製品量 / (全蒸留時間 × 炊き上げ蒸気量)

(4-10)

分離性能比較のための標準となる設定 (Base case) を、Table 4-2 に示す。塔内でのフラッディング等を考慮し、還流量には上下限制約を課した。リボイラーのホールドアップの下限值は、実際には伝熱面積等の物理的な制約から定まる。しかしながら本研究では、濃縮部型塔と回収部型塔を同等の条件で比較するため、物理的な条件を考慮せず、還流槽のホールドアップの下限值と等しくした。また、設定条件の違いの影響を考えるため、Table 4-2 の標準設定(Base case)から原料組成、製品スペックおよび相対揮発度を変更した Table 4-3 に示す種々の設定に対して CAP を最適とする操作法を導出した。

Table 4-2 Column data for ternary separation (Base case)

Number of columns	: 2
Number of stages of each column	: 8
(Reboiler and reflux drum are not included)	
Amount of Feed	: 104.8 [kmol]
Relative volatilities (light / int. / heavy)	: 9.0 / 3.0 / 1.0
Boil-up rate	: 50 [kmol/h]
Reflux flow rate	: 20 - 80 [kmol/h]
Tray holdup	: 0.3 [kmol]
Tray efficiency	: 1.0
Holdup of product tank	: 1 - 100 [kmol]

Table 4-3 Operating conditions for ternary separation

	Feed composition (light / int. / heavy)	Product specification (light / int. /heavy)
Case 1 (Base case)	0.3 / 0.4 / 0.3	0.95 / 0.95 / 0.95
Case 2	0.3 / 0.4 / 0.3	0.90 / 0.90 / 0.90
Case 3	0.3 / 0.4 / 0.3	0.90 / 0.95 / 0.95
Case 4	0.3 / 0.4 / 0.3	0.95 / 0.90 / 0.95
Case 5	0.3 / 0.4 / 0.3	0.95 / 0.95 / 0.90



Table 4-4 CAP for ternary separation

	MEBAD	
	C-policy (8st.x 2)	V-policy (8st.x 2)
Case 1 (Base case)	0.50	0.67
Case 2	0.66	0.83
Case 3	0.52	0.69
Case 4	0.62	0.73
Case 5	0.52	0.72

Table 4-3 に示す 5 つの分離条件に対して、多重効用型バッチ蒸留システムに C-policy および V-policy を適用したときの CAP 値を Table 4-4 に示す。また、Case 1 の分離条件に対する多重効用型バッチ蒸留システムの V-policy 導出結果を Fig. 4-6、そのときの各製品タンク組成の変化を Fig. 4-7 に示す。Table 4-4 からわかるように、多重効用型バッチ蒸留システムではホールドアップを最適に操作することで、C-policy に比べ非常に大きな分離性能の改善が可能である。

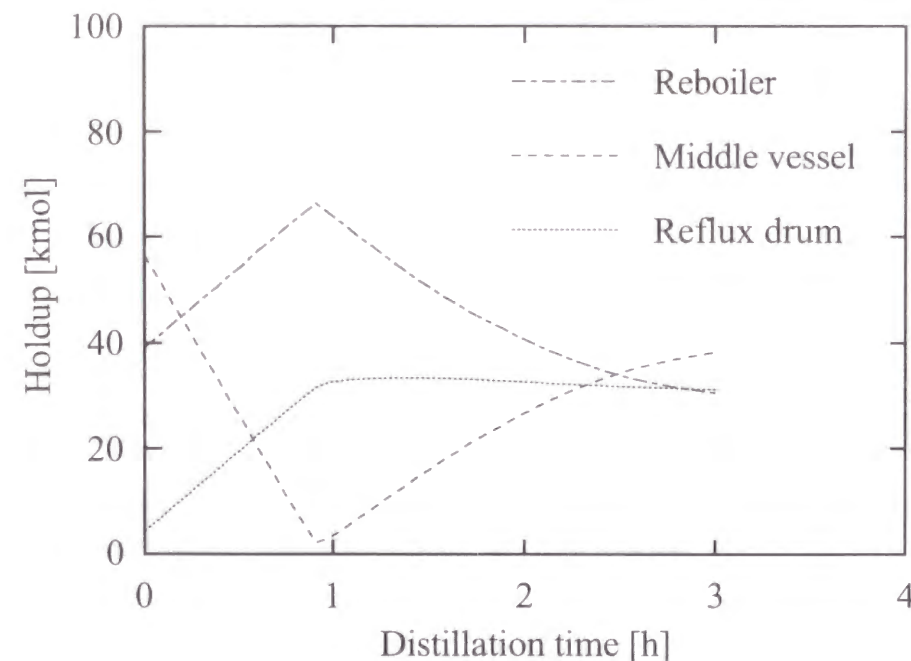


Fig. 4-6 Optimal holdup profiles of three vessels (Base case)

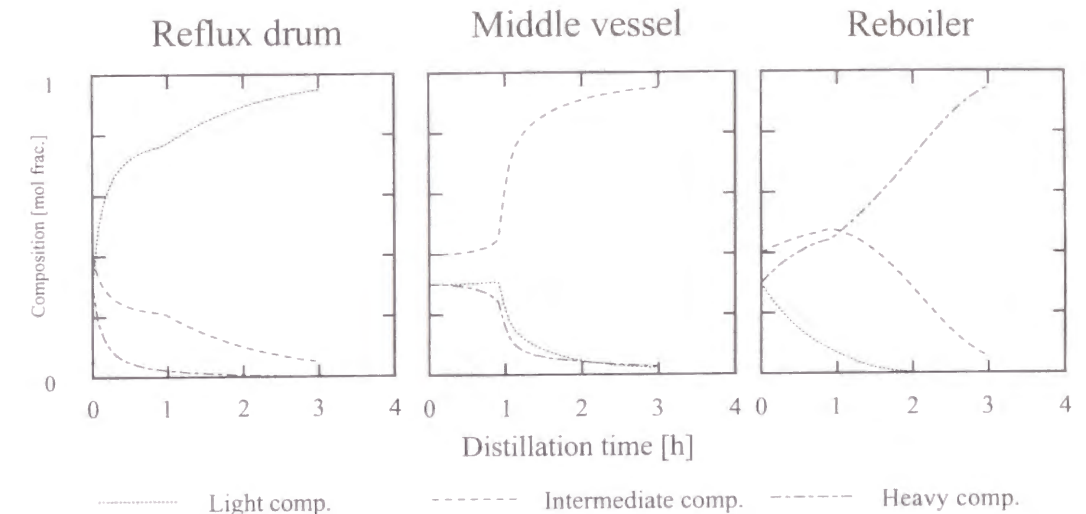


Fig. 4-7 Composition change for MEBAD (Base case, V-policy)

続いて、MEBAD、濃縮部型塔および連続蒸留塔の分離性能の比較を行った。性能の比較は Table 4-3 に示す分離条件で行った。MEBAD の仕様は Table 4-2 に示す通りで、濃縮部型塔の理論段数は MEBAD の 2 カラムの理論段数の合計である 16 段とした。連続蒸留塔で 3 成分系を分離するためには 2 本のカラムが必要となるが、2 本のカラムは Direct Sequence で接続されているものとした。連続蒸留塔の缶出液流量および留出液流量は、(1) 高沸製品には低沸製品が、低沸製品には高沸製品が全く含まれない、(2) 中間沸点製品には等量の低沸成分、高沸成分が不純物として含まれるという仮定の下で、物質収支より求めた。連続蒸留塔のサイズについても、理論段数を 1 カラムあたり 10 段として、製品スペックを満たしながら(4-11)式の評価指標を最小とする還流比を求めた場合と、還流比を簡易計算により求めた最小還流比の 1.3 倍としたときの 2 ケースについて検討した。また、いずれの場合にも評価指標が最小となるようにフィード段を決定した。

$$\text{CAP} = \frac{\text{2本のカラムの製品抜き出し液流量の和}}{\text{2本のカラムの炊き上げ蒸気量の和}} \quad (4-11)$$

Table 4-3 に示す分離条件に対する MEBAD、濃縮部型塔、連続蒸留塔の分離性能の計算結果を Table 4-5 に示す。Table 4-5 より、MEBAD が濃縮部型塔に比べ全ての分離条件で優れた分離性能となることがわかる。また、Table 4-4 と Table 4-5 の結果を比較すると、たとえば MEBAD に C-policy を適用した場合においても、濃縮部型塔よりも優れていることがわかる。MEBAD の C-policy は、各製品タンクのホールドアップを蒸留中あらかじめ決まった値で一定に保つだけであるため V-policy に比

べ容易である。したがって、V-policy の効果が小さい場合には、C-policy を行った方が良い可能性がある。

MEBAD と連続蒸留塔の分離性能は、エネルギー消費量という尺度が唯一でないため単純に比較することができないが、V-policy による MEBAD の分離性能は連続蒸留塔の分離性能にはほぼ匹敵することが Table 4-5 からわかる。この結果からも、MEBAD は省エネルギー型バッチ蒸留プロセスとして非常に有望であるということがわかる。

Table 4-5 Results of ternary separation

	MEBAD	Rectifying column	Continuous column	
	V-policy (8st.x 2)	C-policy (16st.)	10st. x 2	$R_{min}$ x 1.3
Case 1 (Base case)	0.67	0.31	0.46	0.67 (14,14)
Case 2	0.83	0.49	0.68	0.74 (12,12)
Case 3	0.69	0.43	0.52	0.70 (13,15)
Case 4	0.73	0.44	0.58	0.69 (13,12)
Case 5	0.72	0.44	0.48	0.68 (14,14)

4.2.4 4 成分系分離時の最適操作

同様に 4 成分系分離を対象に、V-policy による MEBAD の分離性能改善への効果を検証した。4 成分系分離時の分離性能を評価する際の、カラム条件を Table 4-6 に示す。また、設定条件の違いが分離性能に与える影響を調べるために、Table 4-7 に示す標準設定 (Base case) および標準設定から原料組成、製品スペックを変更した複数の分離条件に対して V-policy を導出した。各分離条件に対する CAP の計算結果を同じく Table 4-7 に示す。また、Base case における C-policy および V-policy を行ったときの製品タンクホールドアップおよび製品タンク組成の経時変化をそれぞれ Fig. 4-8、Fig. 4-9 に示す。

Table 4-6 Column data for separation

Number of columns	: 3
Number of stages of each column	: 10
(Reboiler and reflux drum are not included)	
Amount of Feed	: 208.1 [kmol]
Relative volatility (light→heavy)	: 27.0 / 9.0 / 3.0 / 1.0
Boil-up rate	: 50 [kmol/h]
Reflux flow rate	: 20 – 80 [kmol/h]
Tray holdup	: 0.3 [kmol]
Tray efficiency	: 1.0
Holdup of product tank	: 1 - 200 [kmol]

Table 4-7 Operating conditions for separation

	Feed composition (light -> heavy)	Product specification (light -> heavy)	V-policy	C-policy
Case 1 Base case	0.25 / 0.25 / 0.25 / 0.25	0.95 / 0.95 / 0.95 / 0.95	37.2	29.0
Case 1a	<b>0.61 / 0.13 / 0.13 / 0.13</b>	0.95 / 0.95 / 0.95 / 0.95	38.9	27.6
Case 1b	<b>0.13 / 0.61 / 0.13 / 0.13</b>	0.95 / 0.95 / 0.95 / 0.95	37.7	24.3
Case 1c	<b>0.13 / 0.13 / 0.61 / 0.13</b>	0.95 / 0.95 / 0.95 / 0.95	39.9	24.2
Case 1d	<b>0.13 / 0.13 / 0.13 / 0.61</b>	0.95 / 0.95 / 0.95 / 0.95	60.6	51.4
Case 2a	0.25 / 0.25 / 0.25 / 0.25	<b>0.97 / 0.97 / 0.97 / 0.80</b>	39.3	27.6
Case 2b	0.25 / 0.25 / 0.25 / 0.25	<b>0.97 / 0.97 / 0.80 / 0.97</b>	40.2	31.1
Case 2c	0.25 / 0.25 / 0.25 / 0.25	<b>0.97 / 0.80 / 0.97 / 0.97</b>	36.7	27.2
Case 2d	0.25 / 0.25 / 0.25 / 0.25	<b>0.80 / 0.97 / 0.97 / 0.97</b>	35.3	24.9

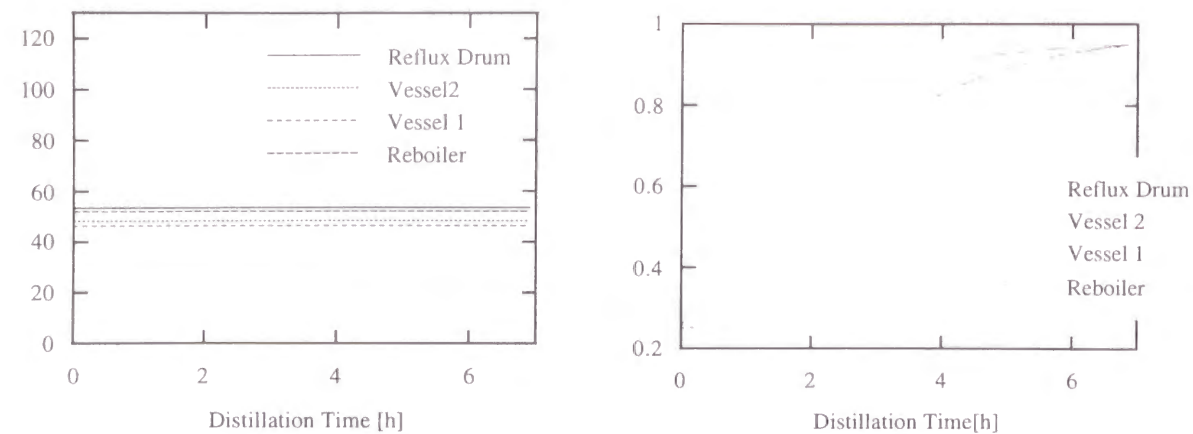


Fig. 4-8 Optimal operation profiles (left) and optimal composition profiles (right) for C-policy (Base Case)

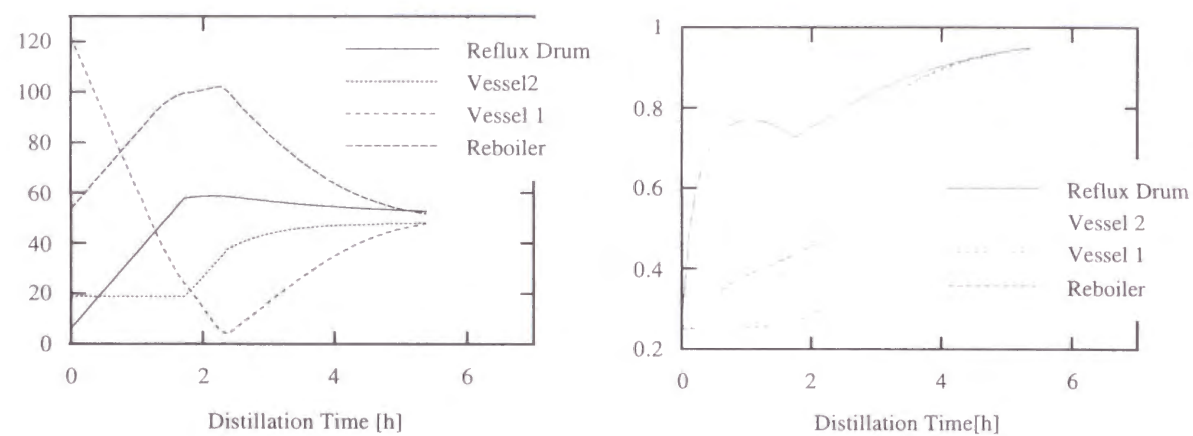


Fig. 4-9 Optimal operation profiles (left) and optimal composition profiles (right) for V-policy (Base Case)

Table 4-7に示す9つの分離条件に対するV-policyによるCAPの改善(対C-policy)は約39.5%と、3成分系分離時と同様に4成分系時においても非常に大きいことがわかった。

#### 4.4 結言

以上、新しい省エネルギー型バッチ蒸留プロセスとして多重効用型バッチ蒸留システム(MEBAD)の最適操作と分離性能について、シミュレーションを用いた検討結果について報告した。MEBADは、従来型のバッチ蒸留プロセスに比べ省エネルギー性に優れるとともに、操作が非常に容易であるという特徴を有する。すわわち、蒸留中、各製品タンクホールドアップを物質収支から求まる値で一定に維持するだけで、他製品の同時分離が可能である。今後、省エネルギー性のみならず、操作の容易さの観点からのMEBADの実用化が期待される。



## 第2編

バッチ蒸留プロセスの

最適運転支援システムと

パイロットプラントを用いた蒸留実験

## 第5章

# MEBAD のパイロットプラントを用いた 多成分系蒸留実験

### 5.1 緒言

第4章では、MEBAD の最適操作法とその分離性能についてのシミュレーションによる検討結果を報告した。しかし、これらの研究結果はあくまでシミュレーションによるものであり、MEBAD を実用化するためには、MEBAD のパイロットプラントを用いた実証実験が必要となる。そこで本章では、まず MEBAD のパイロットプラントを建設し、C-policy による多成分系混合溶液の蒸留実験を行った。

### 5.2 パイロットプラントの基本構成

MEAD 実験室は Fig. 5-1 に示すように MEBAD 本体、制御室、分析室の3つに分けられる。MEBAD 本体は、地下1階から地上1階の吹き抜け部分に設置され、制御室は1階部分、分析室は地下1階部分に設けられている。制御室には DCS をはじめ多くの計算機が設置されている。

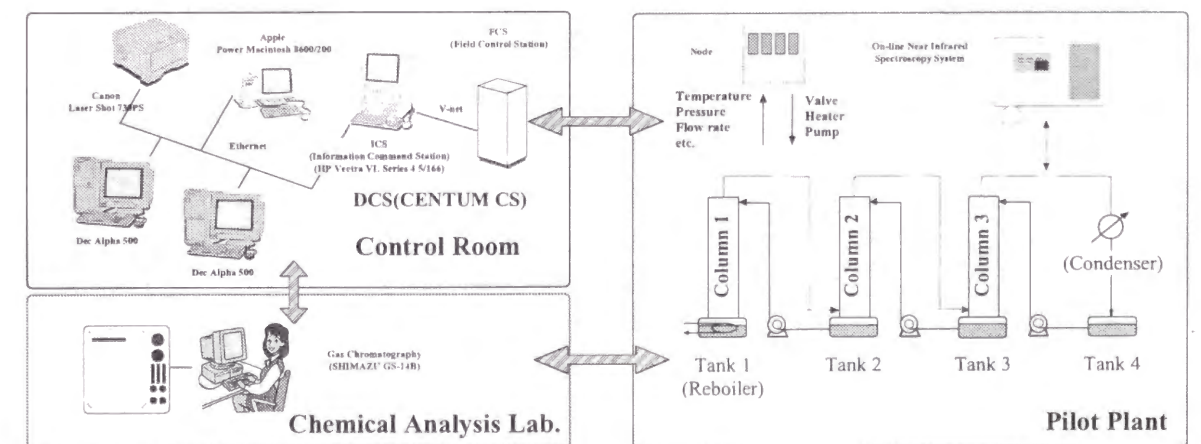
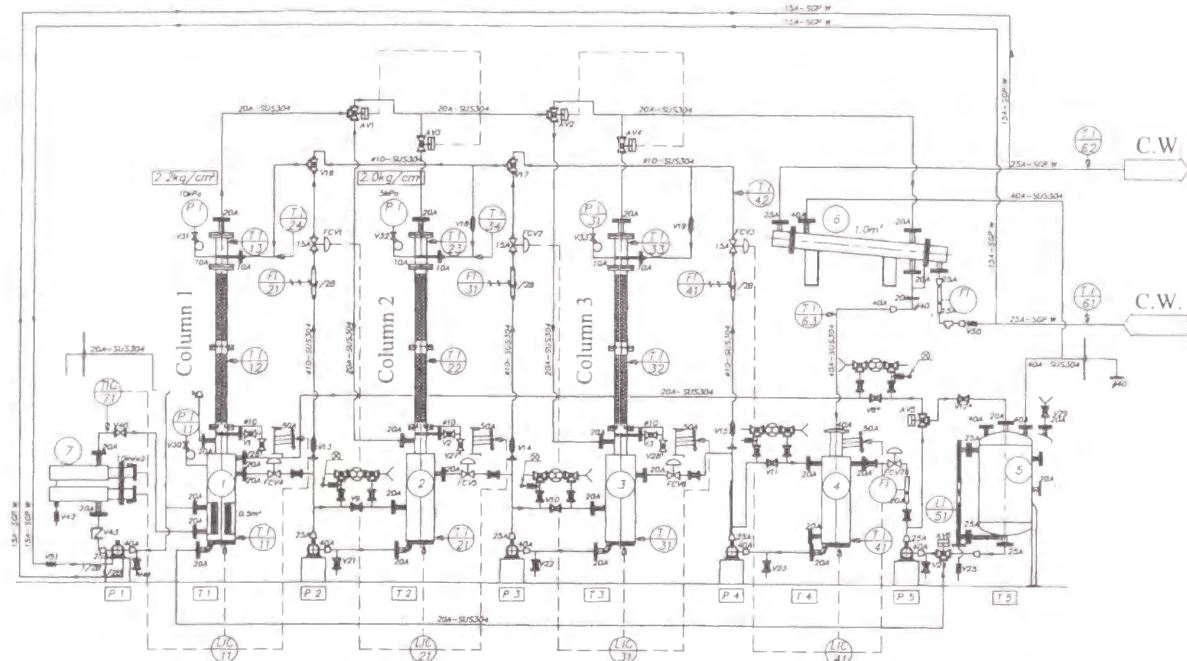


Fig. 5-1 Experimental room of MEBAD

パイロットプラントの PFD および写真を、それぞれ Fig. 5-2 および Fig. 5-3 に、装置の仕様を Table 5-1 に示す。本研究室の MEBAD は3塔の充填塔が連結した構造からなり、最大4つの製品タンクで同時に4成分を分離可能である。また、蒸気・液

ラインを切り替えることにより、1塔のみでの運転も可能になっている。製品タンク内の液は混合のためにポンプにより循環・攪拌されており、その一部は還流液としてカラムの塔頂に供給される。還流量はコントロールバルブにより制御されており、制御量である各製品タンク内の液ホールドアップは差圧伝送計によりオンラインで計測されている。リボイラーでは電気ヒータで加熱した熱媒により間接的に原料を加熱している。



1. Reboiler 2. Middle vessel 3. Middle vessel 4. Reflux drum 5. Feed tank 6. Condenser 7. Electric heater

Fig. 5-2 Pilot plant of the MEBAD

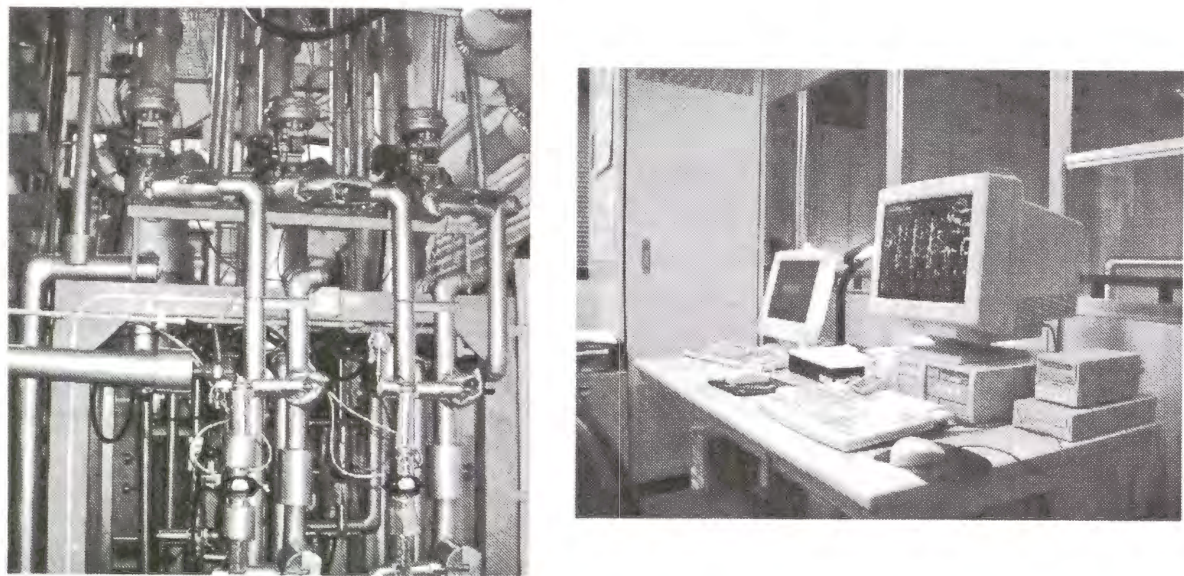


Fig. 5-3 Photographs of the MEBAD and DCS

Table 5-1 Specification of the pilot plant

1. カラムデータ

カラムタイプ	充填塔	充填高さ	60 cm * 2 section
塔高	2.9 m 最高地点 4.8 m	製品タンク体積	22.05 l φ 21.63 cm x H60 cm
塔径	8.91 cm	リボイラー体積	14.92 l

充填物 マクマホンパッキング (SUS304 製)

Size (直径)	Mesh	Surface Area	Free Volume	Density
6 mm	#42x100 mesh	1590 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	95.31 %	380 kg/m <sup>3</sup>

2. 加熱・冷却機器

機器名	能力	用途
熱媒ボイラー	20 kW	リボイラー加熱
トレースヒータ	600 W	還流液加熱 (通常使用しない)
コンデンサー	伝熱面積 1.0 m <sup>2</sup>	蒸気凝縮

3. 計測機器

測定対象	機器名	測定点
温度	測温抵抗体 (PT100)	熱媒・冷却水入口・冷却水出口 1 塔頂・1 塔中・1 塔リボイラー槽 2 塔頂・2 塔中・2 塔製品タンク 3 塔頂・3 塔中・3 塔製品タンク 還流槽・還流槽入口 還流液 1、2、3
圧力	絶対圧力伝送器	1 塔底・3 塔頂 (オンライン) 1 塔頂・2 塔頂 (オフライン)
流量	フローメータ	還流量 (計 3 点)、循環量
組成	NIR	製品タンク組成 (計 4 点)
液レベル	差圧伝送計 マグダージ	製品タンク液レベル (計 4 点) 原料タンク液レベル

4. 制御機器

制御量	機器名	制御量
バルブ開度	コントロールバルブ	還流量 (計 7 点)
流路	三方弁	4 ケ所



パイロットプラントの温度、流量、圧力、液レベルのデータは Table 5-2 に示すような箇所でオンライン測定されており、それ以外にもオフラインの圧力計が設置されている。各製品タンクの組成は、分析室に設置されたガスクロマトグラフィ装置で分析可能であるが、各製品タンクの循環流れに、近赤外分光分析計（NIR500）のフローセルを設置し、オンラインでの組成分析が可能になっている。

Table 5-2 Tag No. of control and measuring units

制御機器	Action	Tag No.
三方バルブ	Auto	AV1-AV3, AV2-AV4, AV5, AV6
コントロールバルブ		FCV1, FCV2, FCV3, FCV4, FCV5, FCV6, FCV7
ポンプ (On-Off)		P1, P2, P3, P4, P5
製品抜き出し用バルブ	Manual	V21, V22, V23, V24
還流路変更用三方バルブ		V16, V17
還流量調整用バルブ		V13, V14, V15
還流液バルブ (On-Off)		V18, V19
内部循環量調整バルブ		V8, V9, V10, V11
原料タンク周辺		V12, V19, V25
冷却水流量調整バルブ		V50
リボイラー周辺		V40 (常時開), V41 (常時開) V42 (常時閉), V51 (常時開)
圧力計取り付け部バルブ		V30 (通常開), V31 (通常開) V32 (通常開), V33 (通常開)
カラム下部 サンプリング用バルブ		V26 (常時閉), V27(常時閉) V28 (常時閉), V29(常時閉)
カラム下部バルブ		V1 (常時開), V2 (常時開) V3 (常時開), V4 (常時開)

計測機器	Mode	Tag No.
測温抵抗体	Online	TI11, TI12, TI13, TI21, TI22, TI23, TI24, TI31, TI32, TI33, TI34, TI41, TI42, TI61, TI62, TI63, TI71
絶対圧力計		PI11, PI31
差圧伝送計		LIC11, LIC21, LIC31, LIC41
流量計		FI21, FI31, FI41
近赤外分光分析計		NIR1, NIR2, NIR3, NIR4
流量計	Offline	FI51, FI61
液レベル計 (マグゲージ)		LI51

5.3 パイロットプラントのスタートアップ手順

MEBAD の蒸留実験スタートアップ手順を、4 成分系分離を例に説明する。なお、スタートアップ手順中の (A) および (M) は、それぞれオート、マニュアル操作であることを示す。

- (1) バルブポジションの初期状態への移行  
AV1-AV3, AV2-AV4 のポジションを B 方向へ設定 (A)  
V16, V17 のポジションを 3 塔使用モードへ設定 (M)  
AV5, AV6 のポジションを原料タンク使用の方向へ設定 (A)  
V18, V19 を全開 (M)  
V21, V22, V23, V24, V25 を全閉 (M)  
V8, V9, V10, V11 を全開 (M)  
FCV4, FCV5, FCV6, FCV7 の開度を 0% に設定 (A)  
FCV1, FCV2, FCV3 の開度を 0% に設定 (A)  
V13, V14, V15 を全閉 (M)  
V12 を全開 (M)
- (2) 原料の供給と攪拌  
V29 を全開 (M)  
原料を原料タンク内に V29 から供給 (M)  
V29 を全閉 (M)  
P5 を起動し、原料タンク内の液を攪拌する。(A)  
5 分後、P5 を停止する (A)
- (3) 各製品タンクへの原料の供給  
P5 を起動 (A)  
FCV7 の開度を 50% に設定 (A)  
Tank4 の液レベルが設定値に達したら、4 を起動し槽内循環を開始する。(A)  
Tank4 の液レベルを設定値に維持するよう、  
FCV6 の開度を操作量とする PI 制御を起動する。(A)  
Tank3 の液量が設定値に達したら、P3 を起動し槽内部循環を開始する。(A)  
Tank3 の液レベルを設定値に維持するよう、  
FCV5 の開度を操作量とする PI 制御を起動する。(A)  
Tank2 の液量が設定値に達したら、P2 を起動し槽内循環を開始する。(A)  
Tank2 の液レベルを設定値に維持するよう、  
FCV4 の開度を操作量とする PI 制御を起動する。(A)  
Tank1 の液量が設定値に達したら、

AV5, AV6 をリボイラー側 (Tank1-AV6-AV5-V8) へ変更する。(A)

Tank2, Tank3, Tank4 の液量を設定値に維持するよう、

FCV4, FCV5, FCV6 による液レベルの PI 制御を行う。(A)

FCV1, FCV2, FCV3 により流量制御をかける。(A)

#### (4) 加熱および冷却開始

P1 を起動する。(A)

リボイラーの出力を設定し、加熱を開始する。(A)

V50 を操作し、設定量の冷却水を流す。(M)

炊き上げ蒸気が Tank4 まで達したことを、冷却水の出口温度が入り口温度に比べ 10 度高くなったことで確認し、スタートアップ終了。

#### 5.4 パイロットプラントを用いた 3 成分系蒸留実験

MEBAD のパイロットプラントを用いて、Water-Ethanol-nPropanol の 3 成分系混合溶液の分離実験を行った。Water-Ethanol-nPropanol 系の三角線図を、Fig. 5-4 に示す。この系には、Water-Ethanol 間および Water-nPropanol 間に 2 成分共沸点があり、その間に蒸留境界線が走っている。したがって、MEBAD によって図中のフィードを分離した場合、リボイラー槽に Water、中間槽に nPropanol と Water の共沸混合物、還流槽に Ethanol がそれぞれ濃縮される。

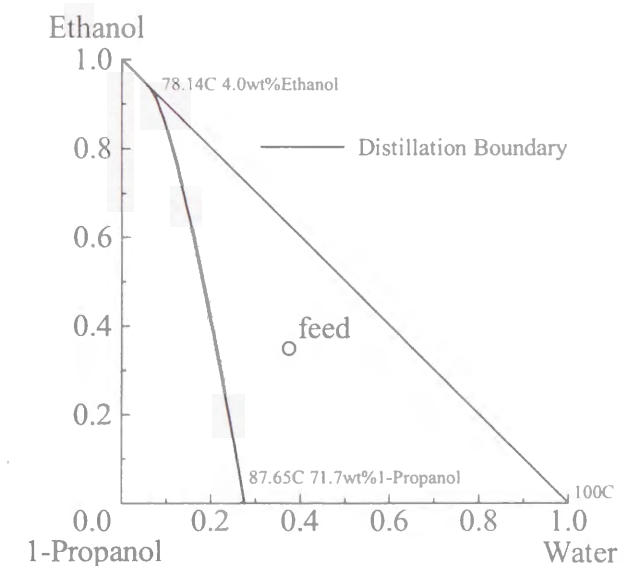


Fig. 5-4 Triangular diagram of water-ethanol-n-propanol mixture

Table 5-3 に実験条件を示す。各製品タンクホールドアップの設定値は物質収支から求まる最終製品量とし、蒸留中一定値に維持した。各製品タンク中のキー成分組成の経時変化を Fig. 5-5 に示す。グラフからわかるように、全ての製品が同時に濃縮され、MEBAD による多成分系の分離が可能であることが実験的に証明された。

Table 5-3 Experimental conditions

Amount of feed	: 30.0 kg
Feed comp. (Ethanol/nPropanol/Water)	: 0.34 / 0.33 / 0.33
Product spec. (Ethanol/nPropanol/Water)	: 0.80 / 0.58 / 0.90
Reboiler heat duty	: 4.0 kW
Flow rate of cooling water	: 150 ℓ/h



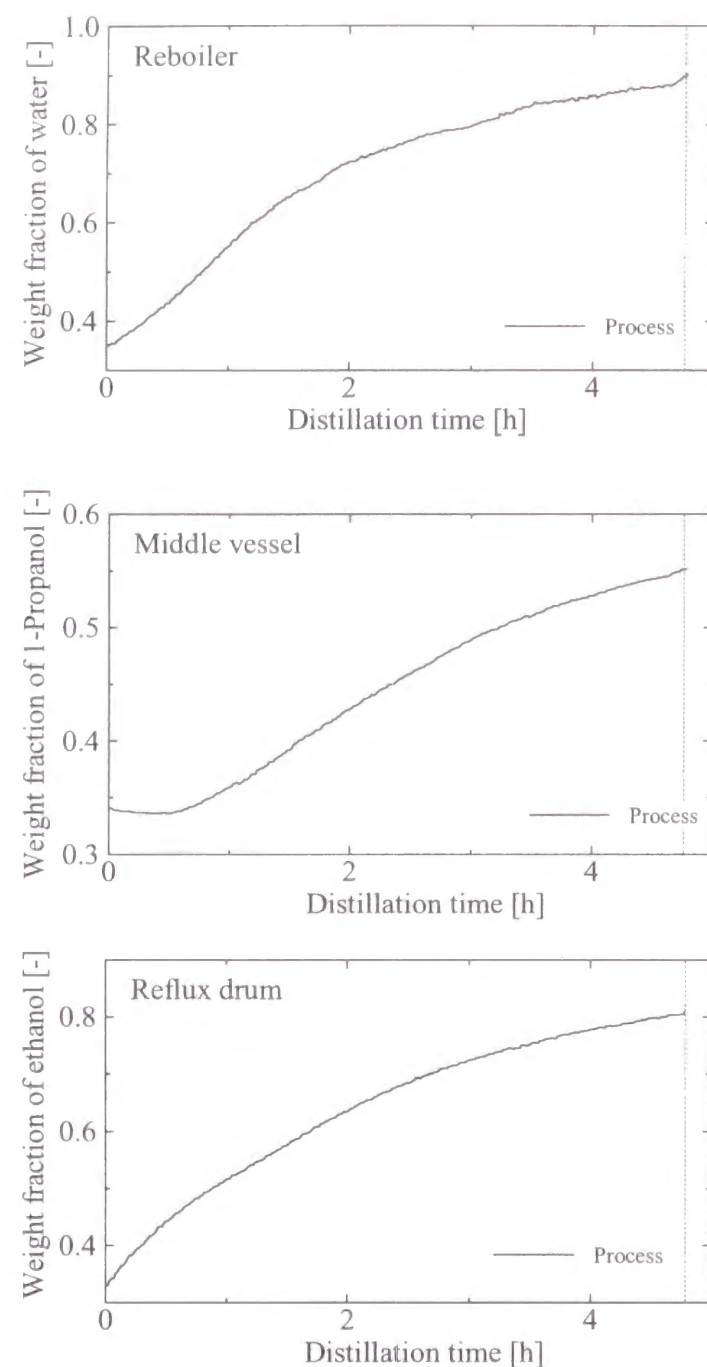


Fig. 5-5 Experimental result of ternary separation

## 5.5 結言

以上、MEBAD のパイロットプラントを用いた C-policy による 3 成分系分離実験の結果について説明した。次章以降では、このパイロットプラントで V-policy を実現するために必要となる手法について検討する。

## 第6章

### 近赤外分光法を用いた

### バッチ蒸留プロセスのオンライン製品組成推定

#### 6.1 緒言

MEBAD では、蒸留中、各製品タンクのホールドアップを物質収支によって決まる一定値に維持し続けるという操作法によって、複数の製品を同時に分離することができる。しかし、この操作法は消費エネルギーの点から最適とは限らず、各製品槽のホールドアップを時間と共に変化させることによって、消費エネルギーの大幅な削減が可能であることをこれまでに示した。このとき、求められた最適操作パスに従ってプロセスを運転するためには、塔内組成情報に基づくフィードバック制御が必要になる。通常、バッチ蒸留プロセスの製品組成の測定には、ガスクロマトグラフなどの分析機器が用いられるが、これらの機器は分析時間が非常に長いため、組成情報をフィードバック制御系に用いることができない。

一方、近年のプロセス用オンライン分析計の技術革新には目覚ましいものがある。特に、近赤外分光分析 (Near Infrared Analysis、以下略して NIR と呼ぶ) は、その in situ 分析、多成分の同時分析が可能という特徴から、バッチ蒸留プロセスのオンライン分析計としての利用が期待される。しかしこれまでの NIR の導入実績は、連続蒸留プロセスを代表とする連続プロセスが中心であり、バッチ蒸留のようなバッチプロセスへの導入は進んでいない。この主な理由の一つとして、バッチ蒸留プロセスでは測定温度条件が時間とともに変化するという点にある。一般に、NIR の測定は温度一定が原則であり、バッチ蒸留の製品組成のように測定温度条件が時間とともに変化する測定対象は適していないとされている。そこで本研究では、バッチプロセス、特にバッチ蒸留プロセスへの NIR の導入を目的として、測定温度条件の変化による推定精度への影響、測定温度変化時の検量線作成方法について検討した。また、限られたサンプリング回数の条件下で、最も効率的に推定精度を向上させることができるモデル構築用サンプルのサンプリング条件決定方法を提案しその有効性を検証した。

## 6.2 近赤外分光法の測定原理と組成推定モデルの構築

### 6.2.1 ランベルトーベールの法則

ランベルトーベールの法則は、物質による光の吸収に関する実験則である。この法則は紫外可視、赤外だけでなく、近赤外においてももちろん有用である。ランベルトーベールの法則について説明する前に、まず光の透過率  $T$  を定義する。

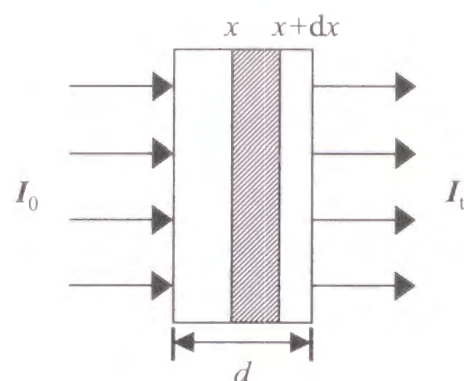


Fig. 6-1 Absorption of the light by a material body

今、平行光束が Fig. 6-1 に示すような厚さ  $d$  の透明体に入射した場合を考える。平行光束の入射位置における強度を  $I_0$ 、透明体を通過した後の強度を  $I_t$  とする。このとき透過率  $T$  は、

$$T = I_t / I_0 \quad (6-1)$$

となる。すなわち、透過率  $T$  は「入射光の強度に対する透過光の強度の比」として定義される。次に、入射光の減衰の様子を数式で示す。Fig. 6-1 の透明体中に厚さ  $dx$  の薄層を考え、入射光が  $x$  から  $x + dx$  に進むにつれて、その強度が  $i$  から  $i + di$  に減衰したとする。このとき減衰量  $di$  は、入射光強度  $i$ 、試料の濃度  $c$  ( $\text{mol/m}^3$ )、光路長  $dx$  に比例する。

$$-di = \epsilon i c dx \quad (6-2)$$

ここで、 $\epsilon$  は比例定数である。(6-2)式を厚さ 0 から  $d$  まで積分すると ( $x=0$  及び  $x=d$  における光の強度をそれぞれ  $I_0$ 、 $I_t$  とする)、

$$I_t = I_0 \exp(-cd\epsilon) \quad (6-3)$$

が得られる。(6-3)式は光の強度が指数関数的に減衰することを示し、この式をランベルトーベールの法則と呼ぶ。この法則は、(6-4)式のように対数の形で用いられることが多い。

$$\log(I_0 / I_t) = cd\epsilon \quad (6-4)$$

$\log(I_0 / I_t)$  を吸光度という。通常、吸収スペクトルの縦軸にはこの吸光度がとられる。吸光度は物質の濃度  $c$  と光路長  $d$  に比例する。比例定数  $\epsilon$  は特定の波数における吸収の強さを表す尺度で、モル吸収係数と呼ばれる。 $\epsilon$  は物質固有の値であって、 $\epsilon$  と  $d$  が分かっているれば濃度  $c$  を求めることができる。一般に吸光度の波数変化を吸収スペクトルと呼ぶ。

### 6.2.2 統計的手法に基づく組成推定モデル

近赤外分光法を用いて定量分析を行うのにランベルトーベール則を適用することができるのであれば、もちろんそれで十分である。しかし、成分の数が増えれば増えるほどそれは難しくなる。

今、成分 a、b から構成される 2 成分系（濃度をそれぞれ  $c_a$ 、 $c_b$  とする）を考える。2 成分系では、ある 2 つの波数  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  における吸光度  $E_1$ 、 $E_2$  は次式で表すことができる。

$$E_1 = \epsilon_{1a}c_a d + \epsilon_{1b}c_b d = (\epsilon_{1a}c_a + \epsilon_{1b}c_b)d \quad (6-5)$$

$$E_2 = \epsilon_{2a}c_a d + \epsilon_{2b}c_b d = (\epsilon_{2a}c_a + \epsilon_{2b}c_b)d \quad (6-6)$$

ここで、 $\epsilon_{1a}$ 、 $\epsilon_{1b}$  は波数  $\nu_1$  における成分 a、b のモル吸収係数  $\epsilon_{2a}$ 、 $\epsilon_{2b}$  は波数  $\nu_2$  におけるそれらである。 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $d$ 、 $\epsilon_{1a}$ 、 $\epsilon_{1b}$ 、 $\epsilon_{2a}$ 、 $\epsilon_{2b}$  は全て実験的に決定することができるので、原理的には上の 2 つの式から 2 つの未知数  $c_a$ 、 $c_b$  を求めることができる。しかし、実際には以下の理由により精度良く濃度を推定することは難しい。

1. 気泡等により光が散乱するため、厳密にランベルトーベールの法則が成り立たない。
2. 成分間に水素結合のような相互作用が生じると、吸光度が単一成分の重ね合わせからずれる。

したがって、精度の良い推定を行うために、成分数以上の波数における吸光度から統計的な方法を用いて組成を推定することが必要となる。そこで、試料中の被推定性状  $\rho$ （本研究では製品組成）は、次のような重回帰式を用いて、

$$\rho = \alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \cdots + \alpha_N E_N \quad (6-7)$$



と表すことができるものとし、統計的手法を用いることで、各係数  $\alpha_1, \dots, \alpha_N$  を決定する。ここで  $E_1, E_2, \dots, E_N$  はそれぞれ、波数  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N$  における吸光度である。

本研究では、サンプルの組成変化に伴うスペクトル変化を利用して、近赤外光の吸収スペクトルからバッチ蒸留プロセスの製品組成を推定する組成推定モデル（線形回帰モデル式）を構築した。また、線形回帰モデルの構築には PLS（Partial Least Squares regression）を用いた。

PLS が NIR の組成推定モデル構築に適している理由の一つは、PLS が多重共線性の問題に対応できるという特徴を有するためである。NIR における多重共線性の問題とは、NIR では隣り合う波数における吸光度が組成変動に対して同じような挙動を示すため（すなわち相関が強い）、安定的な相関係数が求められないという問題である。安定的に相関係数を求めるためには、説明変数（線形回帰モデルへの入力）として互いに独立な変数のみを採用すれば良いのであるが、この条件を満たすような説明変数を元の説明変数の中から選ぶことができる可能性は極めて低い。そこで PLS では、このような条件を満たすような説明変数を、元の説明変数の線形結合として作成する。具体的には、

1. 説明変数の線形結合式の中から目的変数（線形回帰モデルの出力）と最も関係の強いものを新しい 1 番目の説明変数として採用する。この新しい説明変数を潜在変数と呼ぶ。
2. 採用した 1 番目の潜在変数と直交し、かつ 1 番目の潜在変数では表現できなかった目的変数の変動と最も関係の強いものを 2 番目の潜在変数として採用する。
3. 以下、目的変数の変動を十分に表現できるまで順次新しい潜在変数を追加していく。

以上のような手順によって潜在変数を作成し、それらの線形結合として目的変数を表現する方法が PLS である。目的変数を説明変数の線形結合として表すという点において、PLS と重回帰分析は全く同じである。PLS が重回帰分析よりも優れているのは、好ましい性質を持つ潜在変数を説明変数として利用する点においてである。

### 6.3 NIR をバッチ蒸留プロセスに適用する際の問題点

#### 6.3.1 対象プロセスと測定装置

本研究では、多重効用型バッチ蒸留プロセス（MEBAD）のパイロットプラントを対象に、NIR を用いた製品組成のオンライン推定モデルの構築および検証を行った。MEBAD のパイロットプラントの PFD 図を Fig. 6-2 に示す。

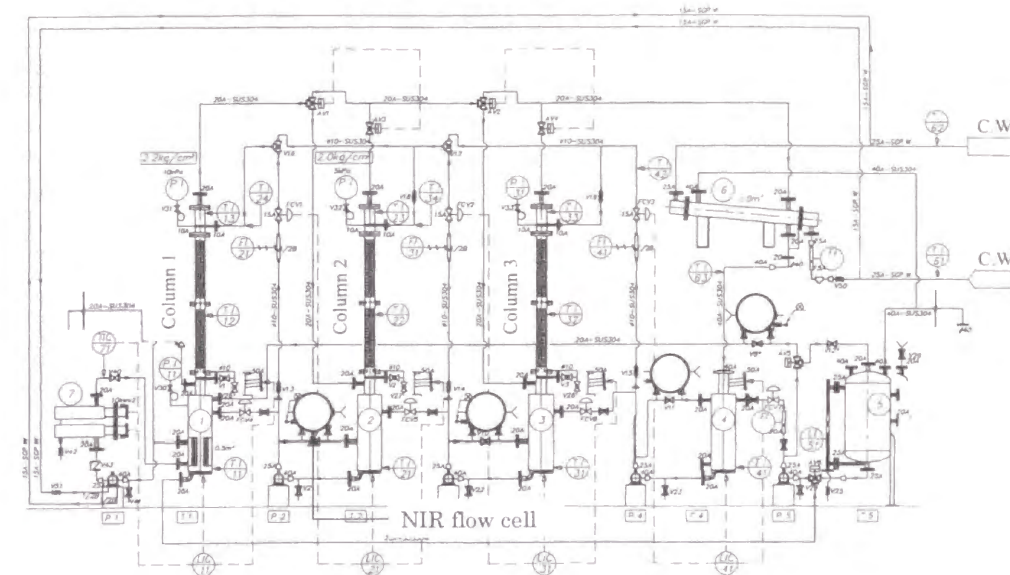


Fig. 6-2 Pilot Plant of the Multi-Effect Batch Distillation System (MEBAD)

4 成分までの分離を同時に行うことのできる MEBAD は、Fig. 6-2 に示すように 3 塔の独立した製品タンクを有するバッチ蒸留プロセスが連結した構造からなり、第 1 塔のみがリボイラーを、第 3 塔（最終塔）のみがコンデンサーを持つ。操作は、次のような手順で行う。まず、全ての製品タンクに原料を供給し、1 塔目のリボイラー（製品タンクを兼ねる）で炊き上げを行う。個々の蒸留塔では、塔頂からの蒸気は次の塔の塔底に炊き上げ蒸気として、塔底からの抜き出し液は前の塔の塔頂に還流液として供給し、プロセス全体としては全還流運転を続ける。 $i$  番目の高沸成分は  $i$  番目の製品タンクに徐々に蓄積され、各製品タンクが最終製品スペックを充足した時点で蒸留終了となる。

MEBAD の製品組成情報に基づく最適制御を実現するために必要となる情報として、各製品タンクの製品組成がある。そこで、Fig. 6-2 中の丸印で示す各製品タンクのバイパスラインに 4 つの NIR 用フローセルを設置し、製品組成のオンライン推定を行った。フローセル設置部分の概要図および写真を Fig. 6-3 に示す。

パイロットプラントでは、各製品タンク内の液を攪拌するために、内部の液を循環ラインで循環している。NIR フローセルへの液の供給は、その循環ラインの一部を分岐することによって行っている。そして、フローセル内を通過する液に近赤外光を照射し、その透過光から吸収スペクトルを求める。なお、NIR フローセルや配管周りには、放熱を防ぐためにグラスウールが巻かれている。



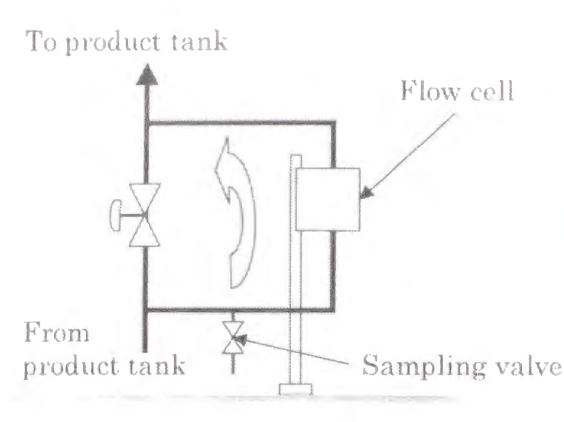


Fig. 6-3 Apparatus of NIR flow cell

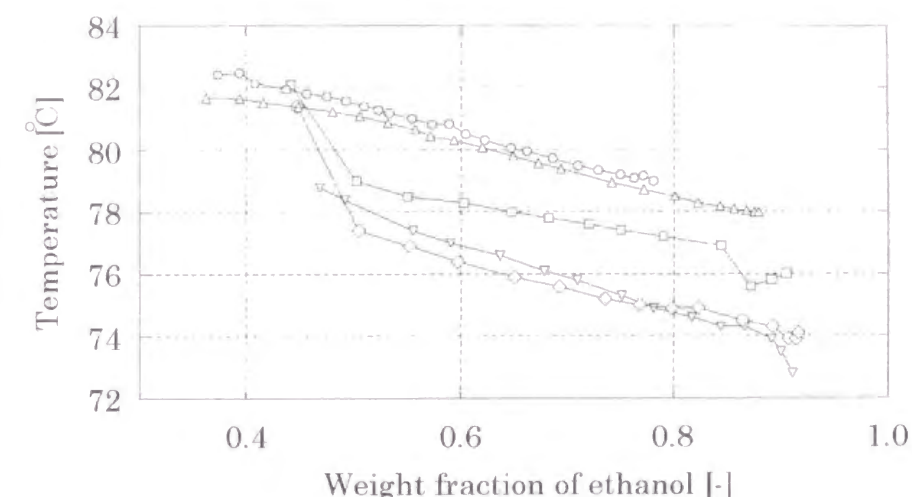
本研究では、NIR として横河電機株式会社製 Infracpec NR500 型フーリエ変換近赤外分光分析計を使用した。この装置の特徴と測定条件を以下に説明する。

光路長：測定セルとして流通型セル（フローセル）を採用した。フローセルとは、測定セル内に測定液を連続的に流しながら吸収スペクトルを測定するタイプのセルであり、主としてプロセス用に用いられる。フローセルを使用する際に問題となるのが光路長であるが、光路長を長くすれば光の吸収は大きくなるが、吸光度が大きくなると再現性が悪くなる。本研究では、測定液中に吸光度の大きな水が含まれていたため、光路長を最短の 10 mm とした。なお、NR500 は、波数領域  $11108\text{ cm}^{-1}$  ～  $4536\text{ cm}^{-1}$  の 214 波数（約  $30\text{ cm}^{-1}$  間隔）の分解能を有する。

本研究で推定対象としたのは、Ethanol / n-Propanol / Water の 3 成分混合溶液からの Ethanol および Water の分離である。この 3 成分系を MEBAD を用いて分離する場合、蒸留中、高沸成分である Water はリボイラー槽に、低沸成分である Ethanol は還流槽に濃縮される。また、n-Propanol は Water と共沸混合物を形成し中間槽に蓄積される。なお、パイロットプラントの操作法は、各製品タンクのホールドアップを蒸留中物質収支から決まる値で一定に保つホールドアップ一定操作とした。また、蒸留実験では、パイロットプラントの第 1 塔と第 2 塔のみを用い、第 3 塔は使用しなかった。

### 6.3.2 吸収スペクトルの温度依存性

NIR をバッチ蒸留プロセスの製品組成推定に適用する際に問題となるのが、蒸留が進むにつれて測定温度条件が変化する点である。Fig. 6-4 に複数の異なるバッチにおける還流槽内温度と製品エタノール組成の関係を示す。なお、グラフ中の異なる記号は異なるバッチであることを意味する。



○:Batch 1 △:Batch 2 □:Batch 3 ▽:Batch 4 ◇:Batch 5

Fig. 6-4 Product composition profiles of different batches

Fig. 6-4 からわかるように、製品エタノールが濃縮されるにつれて還流槽内の液温度が変化している。また、還流槽内液温度の変化経路はバッチ毎に異なる。このような特徴を有するプロセスに、近赤外分光分析法を導入する際に問題となるのが、Fig. 6-5 に示すスペクトルの温度依存性である。

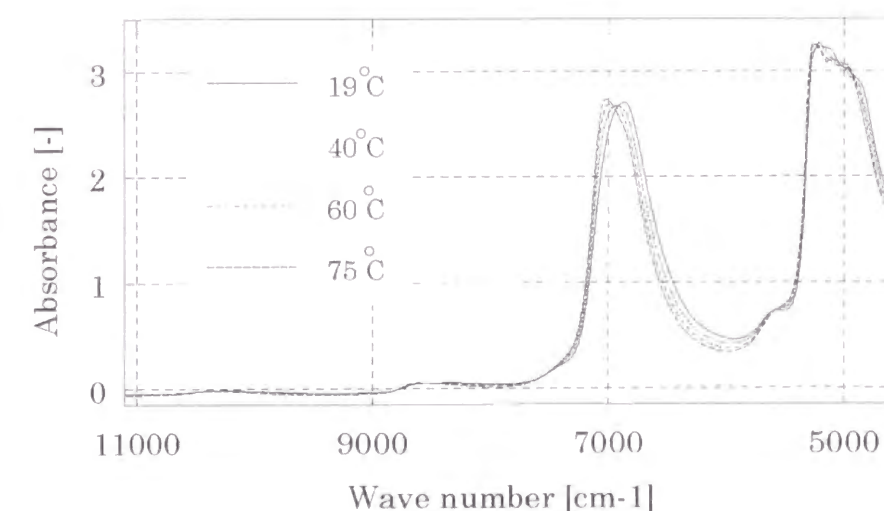


Fig. 6-5 Spectra collected at different temperature conditions

Fig. 6-5 は、ある同一サンプルのスペクトルを、測定温度条件を変化させて測定したものである。グラフからわかるように、スペクトルは温度依存性を有している。このことは、たとえ同一の組成を有するサンプルでも、測定温度条件が異なれば全く違うスペクトルが測定されてしまうことを意味している。このようなスペクトルの温度依存性は、バッチ蒸留プロセスのように測定温度条件が変化するような測定対象にとって重大な問題となる。



## 6.4 測定温度変化に対する推定モデル構築法

### 6.4.1 吸収スペクトル測定実験

前節でも述べたように、NIR スペクトルは温度依存性を有するため、バッチ蒸留プロセスの製品組成のように時間と共に測定温度条件が変化するような対象には適していない可能性がある。そこで本研究では、まず、測定温度条件の推定精度に対する影響を評価するために、測定温度条件や組成の異なるサンプルの吸収スペクトル収集実験を行った。

例題として、MEBAD による Ethanol, n-Propanol, Water の3成分系分離における還流槽 Ethanol 組成推定モデルの構築について検討した。具体的には、Ethanol の組成変動 44~91 wt%、測定温度条件変動範囲 40~82℃の範囲で複数の吸収スペクトルを収集した。吸収スペクトルの収集実験は以下のような手順で行った。

1. 還流槽に原料液を供給する。
2. 原料液を還流槽の循環ラインにより攪拌し、ポンプの廃熱で原料液を加熱する。
3. 液温度が 40℃になった時点で、吸収スペクトル測定と GC による組成分析を開始。
4. 液温度が沸点になるまで、約 5℃間隔で吸収スペクトル測定と GC による組成分析を繰り返す。
5. 新たな組成の原料を調整し、1 の操作に戻る。

なお、GC による組成分析はスペクトル測定終了と同時に、測定セル下部に設置されたサンプリングバルブから液を抜き出し行った。収集した吸収スペクトルの測定条件 (Ethanol 組成および測定温度) の分布図を Fig. 6-6 に示す。なお、実験では通常運転時の還流槽内液組成の平均的な変化経路に沿うよう組成を調整した。したがって、Ethanol 組成が同一であっても、各サンプルの水組成とプロパノール組成の比は一定ではない。次節以降では、Fig. 6-6 に示すデータを用いて、組成推定モデルの構築と測定温度条件が推定精度に与える影響について検証する。

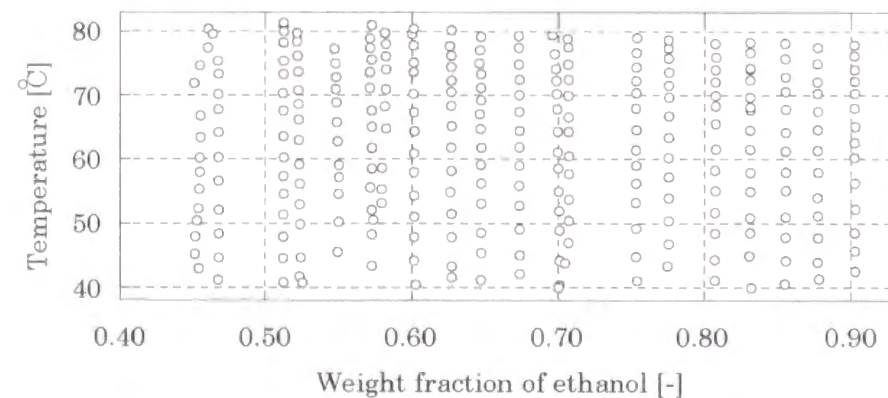


Fig. 6-6 Collected samples having different compositions and temperature

### 6.4.2 測定温度条件が推定精度に及ぼす影響

広い測定温度条件下で精度良く組成推定を行うためには、測定する可能性がある全ての温度範囲から均一に吸収スペクトルを収集し、組成推定モデルを構築する必要があると考えられる。しかし、現実的には全ての温度条件、組成範囲に渡って吸収スペクトルを収集することは難しく、より効率的なサンプルの収集法が求められる。

そこで、Fig. 6-6 に示す条件で測定した吸収スペクトルから、Fig. 6-7 に示すように収集したスペクトルを測定温度条件に近いものをひとまとめにして、No.1~No.14 までのデータセットを作成した。これは、測定温度条件の違いによる推定精度への影響を検討するためである。そして、収集した吸収スペクトルを、黒い記号で示される推定モデル構築用サンプルと、白い記号で示されるモデル検証用サンプルに、測定温度の偏りが起こらないよう分割した。最終的なモデル構築用サンプルのデータ数は 147、モデル検証用サンプルのデータ数は 87 となった。

次に、No.1~No.14 のデータセットを、測定温度が高いほうから順に、高温度域、中温度域、低温度域に分け、各領域のみおよび領域の組み合わせに含まれるサンプルのみから PLS モデルを構築した。グラフ中、同じ記号で表されるサンプルは、同じ領域に属している。そして、高温度、中温度、低温度のみのサンプルのみから構築された PLS #1~3 および、高温度と低温度を合わせたサンプルから構築した PLS #4、全温度領域のサンプルから構築された PLS #5 を作成した。なお、全てのモデルのサンプル数は同一になるよう調整し、モデルへの入力変数は全て平均 0、分散 1 に正規化した。Table 6-1 に、データセット No.、モデル構築用サンプル No.およびモデル検証用データセット No.の対応関係を示す。

Table 6-1 Number of samples for construction and validation of PLS model

	Symbol of data set	Number of samples
PLS #1	●	49
PLS #2	▲	54
PLS #3	■	44
PLS #4	● ■	56
PLS #5	● ▲ ■	56
Valid #1	△	18
Valid #2	□	17
Valid #3	▽	16
Valid #4	◇	18
Valid #5	×	18



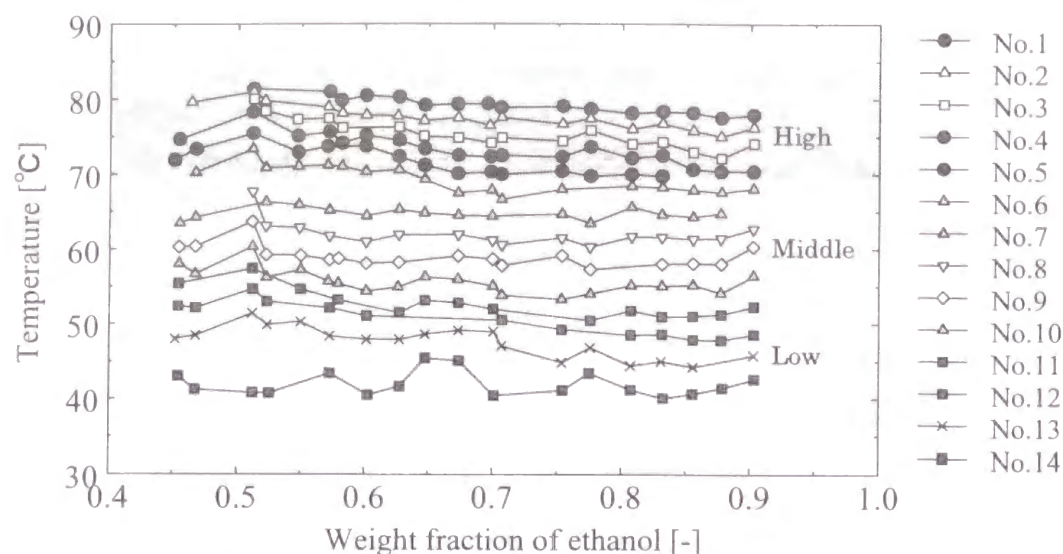


Fig. 6-7 Samples having different compositions and temperature

構築した5種類のPLSモデルを5つの検証用サンプルValid #1～#5に適用したときの推定結果をFig. 6-8に示す。検証用データは、測定温度条件が高い順に左から並べた。なお、グラフ中の凡例におけるLVとは、モデル構築の際に採用した潜在変数(Latent Variables)の数を表している。なお、本研究では、推定精度の評価指標として、(6-8)式に示すGC分析値とNIR推定値の絶対誤差の平均値を用いた。

$$\text{推定精度の評価値} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|(GC\text{分析値})_i - (NIR\text{推定値})_i\| \quad (6-8)$$

(Nは検証用サンプルの数)

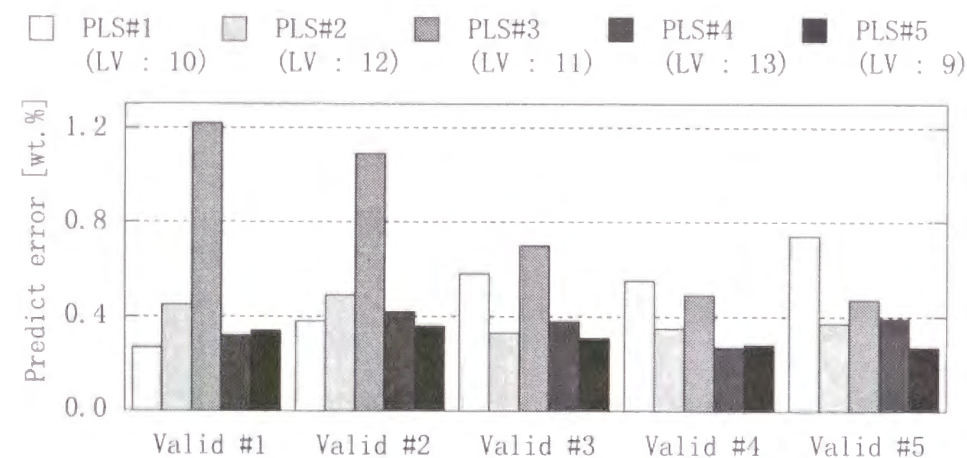


Fig. 6-8 Estimation results of PLS models

Fig. 6-8 から以下のようなことがわかる。まず、高温領域に属するデータから構築したPLS #1は、高温領域に属する検証用サンプルValid #1の組成は精度良く推定できているが、低温領域のサンプルValid #5に対する推定精度は非常に悪くなっている。低温領域に属するデータから作成したPLS #3についても同様な結果となっている。このことから、組成を推定するサンプルとモデルを構築したサンプルとの測定温度条件の差が、推定精度に大きな影響を及ぼすことが実験的に明らかになった。

しかし、中間温度領域に分布するサンプルから構築したPLS #2では、全温度範囲においてある程度高い精度でエタノール組成を推定できている。このことから、ある程度の外挿が可能であることがわかる。

全温度範囲に属するサンプルから構築したPLS #5は、全ての検証用サンプルに対して良い推定を示した。また、高、温度領域に属するサンプルから構築したPLS #4でもPLS #5に近いそれ以上の推定精度が得られたケースがあった。この原因ははっきりとはわからないが、モデル構築用サンプルの分布が検証用サンプルにたまたまマッチしたためではないかと考えられる。

以上の結果から、同一組成に対して複数の測定温度条件で測定したサンプルを用いて推定モデルを構築することで、測定温度条件が変化する測定対象に対してもNIRを適用できる可能性があることがわかった。

#### 6.4.3 組成推定モデルの入力波数選択法

前節の結果から、同一組成に対して異なる測定温度条件で測定したサンプルを使用することによって、測定温度条件が変化するような対象に対しても、ある程度の精度で組成推定が可能であることがわかった。そこで、推定モデルへの入力に用いる吸光度の波数を、さらに選択することで推定精度の向上を図った。モデルへの入力として用いる波数の望ましい性質として、

1. ノイズの影響が小さい
2. 組成および温度変化に対して感度が高い

が挙げられる。そこで、本研究では上記の2つの性質を備えた波数を選択する方法を選択し、精度の高い推定モデルを構築する方法を提案する。

まず、ノイズの影響による各波数での吸光度変化の定量的評価を以下のように行った。

1. 測定セル内に試料溶液を注入し静置する。
2. 吸収スペクトルの測定を連続的に100回行う。

上記の手順で得られた全スペクトルは、同一測定条件下で測定された同一サンプルのものであり、もし測定ノイズが存在しなければ同じ吸収スペクトルが測定されるは



ずである。そこで、得られた 100 回分の吸収スペクトルから各波数での吸光度の標準偏差を計算した。ここで、標準偏差の小さな波数はノイズの影響を受けにくいと考えられる。

続いて、組成および測定温度変化に対して感度の高い吸光度を示す波数を以下の手順で選択した。まず、モデル構築用、モデル検証用全 147 サンプルのスペクトルを用いて、各波数での吸光度変化の標準偏差を計算した。上記の吸収スペクトルは、エタノール組成と測定温度条件を幅広く変化させたサンプルを用いて測定したものであるため、組成および測定温度変化に対して感度の高い測定波数での吸光度変化の標準偏差は大きな値となるはずである。

以上、ノイズによる吸光度変化の標準偏差と、組成、温度変化に対する吸光度変化の標準偏差を Fig. 6-9 に示す。

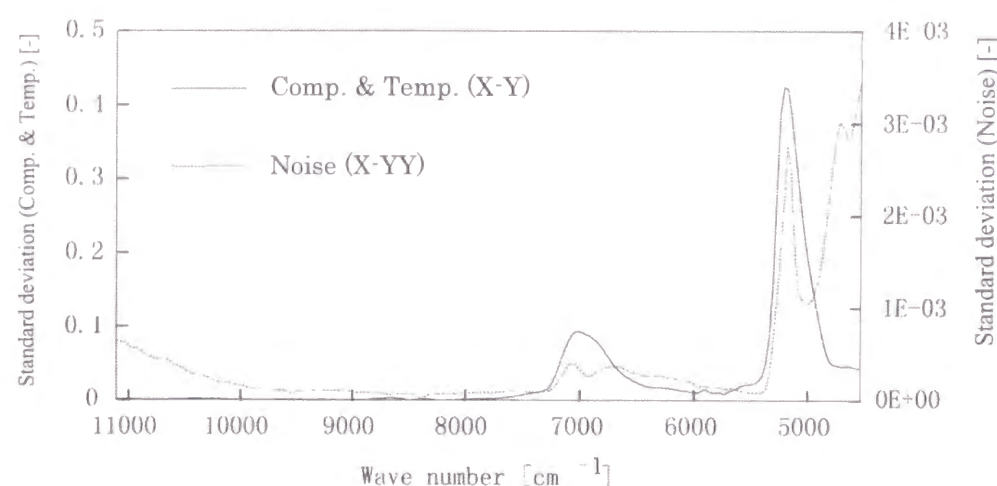


Fig. 6-9 Standard deviation of absorbances

Fig. 6-9 から、ノイズの影響を受けやすい波数や組成、温度変化に対して感度の高い波数が存在することがわかる。本研究では、上記の 2 条件を満たす波数を選択するための評価指標として、

$$\text{評価指標} = \frac{[\text{ノイズによる吸光度変化の標準偏差}]}{[\text{組成および温度変化による吸光度変化の標準偏差}]} \quad (6-9)$$

を採用することとした。このとき、ノイズによる影響が小さくかつ組成および温度変化に対して感度の高い波数の評価指標は小さくなるはずである。Fig. 6-9 の結果から、各波数における(6-9)式の評価指標値を求めた結果を Fig. 6-10 に示す。

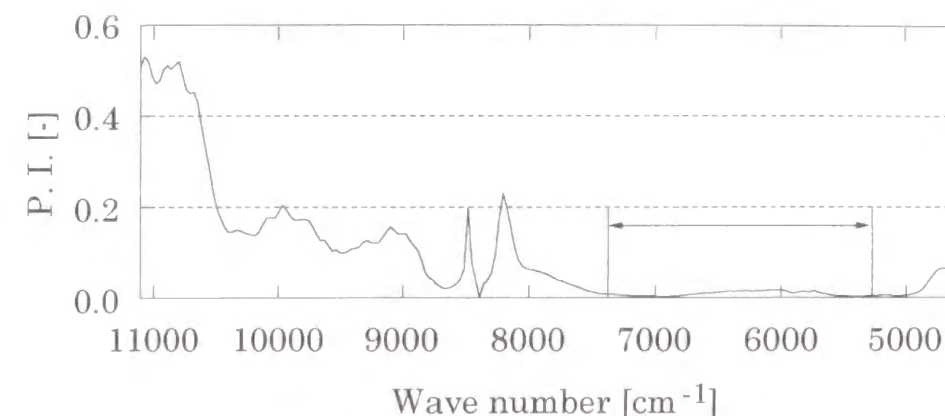


Fig. 6-10 P.I. of each wave number

Fig. 6-10 から、評価指標値が相対的に他の波数域よりも小さなグラフ中の矢印で示される波数域（全 214 波数の中の 69 波数）を、新たな組成推定モデルへの入力として選択し、推定モデルの再構築を行った。

Table 6-1 に示すサンプルを用いて、上記波数を入力とする新たな組成推定モデルを構築した。構築した推定モデルを用いて、Valid #1~5 の検証用データを推定した結果を Fig. 6-11 に示す。

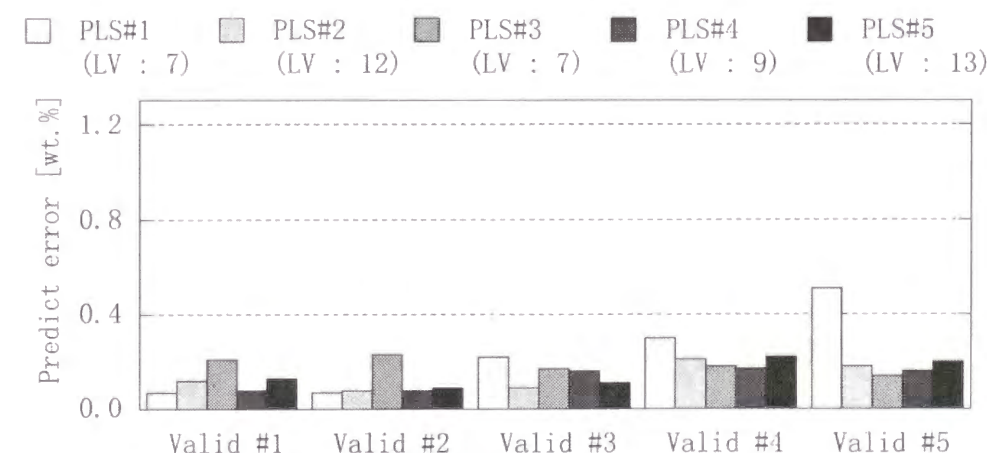


Fig. 6-11 Estimation results of new PLS models

Fig. 6-8 と Fig. 6-11 を比較することによって、本節で提案した波数選択法によって推定精度が大幅に向上していることがわかる。平均的に推定誤差が約 4 分の 1 になった。また特に、一部の温度領域のサンプルで構築した PLS #1~3 で推定精度が上がっていることがわかる。以上の結果から、今回提案した波数選択法が、NIR の推定精度向上にとって有効な手法であることが確認された。

#### 6.4.4 測定温度条件を入力に加えた組成推定モデル

これまでは、組成推定モデルへの入力を、NIR からの吸収スペクトルのみに限定してきた。しかし、測定精度低下の直接的な原因が測定温度条件の変化であることから、推定モデルへの入力に新たに測定温度条件を加えることで、推定精度の向上が図れないかと考えた。そこで、吸収スペクトルのみを入力とする推定モデルと、吸収スペクトルと測定温度条件を入力とする推定モデルを検証用データ Valid #1～5 に適用し推定精度の比較を行った。その結果を Fig. 6-12 に示す。

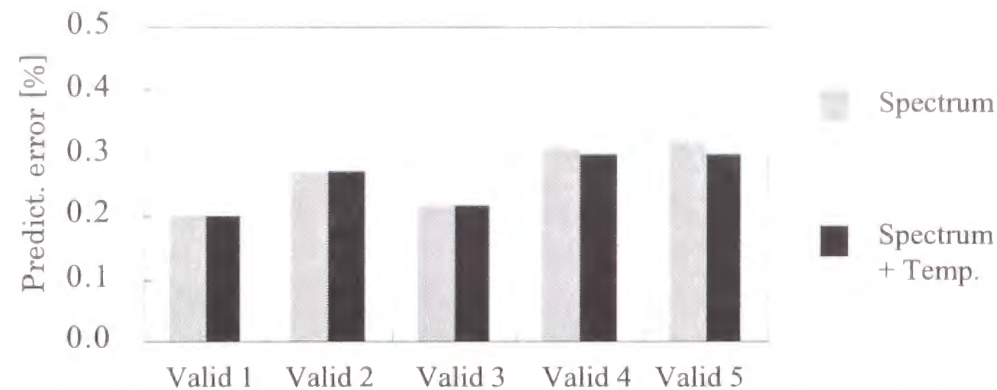


Fig. 6-12 Estimation results of PLS model using temperature

グラフからわかるように、測定温度条件を入力変数に加えた効果はほとんど見られなかった。この理由として、測定温度条件が吸収スペクトルと独立ではなく、言い換えれば吸収スペクトルから測定温度条件を推定するモデルを作成することができるためであると考えられる。

### 6.5 推定モデル構築のためのサンプル収集実験計画法

#### 6.5.1 サンプル収集実験の効率化

前節までに、バッチ蒸留プロセスの製品タンク組成のように測定温度条件が変化するような場合にも、モデル構築用サンプルを全組成－温度範囲からまんべんなく収集することで、精度の良い組成推定モデルの構築が可能であることを明らかにした。しかし、実際問題としてサンプルの収集には多大な時間と労力が必要であるため、モデル構築用に収集できるサンプルの数は限られている。そこで、限られたサンプリング回数の中で、組成推定モデルの推定精度を最も効果的に向上させるサンプリング条件の決定法について検討した。

本研究で、対象とした系を以下に示す。

- ・ 試料溶液：Ethanol-n-Propanol-Water 混合溶液

- ・ 推定対象：還流槽 Ethanol 組成
- ・ 組成推定範囲：Ethanol 組成 30～100 wt%
- ・ 測定温度条件：72℃～各組成における沸点

Fig. 6-13 に、モデル構築用サンプル（10 サンプル）とモデル検証用サンプル（175 サンプル）の Ethanol 組成および測定温度条件を示す。本研究では、Fig. 6-13 の左のグラフに示すモデル構築用サンプル（10 サンプル）に、新たにもう 1 つサンプルを加えるならば、どのような組成、温度条件で測定すべきか定量的な指針を与える方法について検討した。推定精度向上の評価は、Fig. 6-13 の左のグラフに示すモデル検証用サンプルの平均推定誤差の変化から判断した。組成推定モデルの構築では、前節までの結果から、入力する吸光度の波数として 214 波数中の 122～190 番目の 64 波数を選択した。

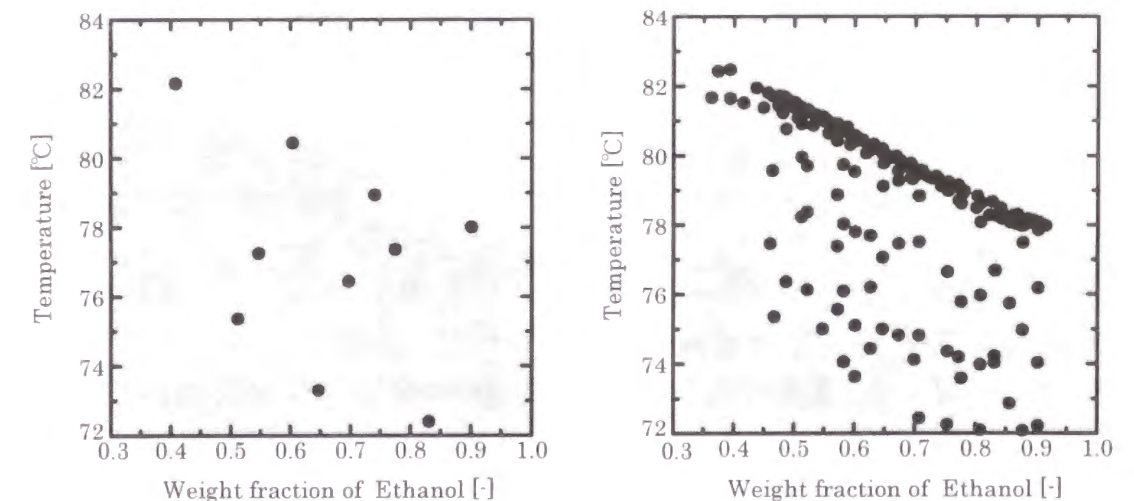


Fig. 6-13 Collected samples for model construction (left) and validation (right)

#### 6.5.2 信頼度関数の導入

推定精度の向上にとって最も効果的なサンプリング条件を決定するためには、既に収集されているサンプルのみから、推定空間上の任意の点の推定精度を定量的に評価する必要がある。そこで、本研究では評価指標として(6-10)式に示す信頼度を導入した。(6-10)式はニューラルネットワークのモデル構築の信頼度評価法として提案されているものである。

$$\text{信頼度} = -\sum_{i=1}^N \frac{\log(\text{サンプル}i\text{の推定誤差})}{\text{サンプル}i\text{からの距離}} \quad (6-10)$$

ここで、(6-10)式中の  $N$  はモデル構築用サンプルの数を表している。信頼度は次の二つの推定精度への影響を表した式となっている。



1. 組成推定モデルはモデル構築用サンプルの近くでは推定精度が高いが、モデル構築用サンプルから離れるにしたがって推定精度が落ちていく。
2. モデル構築用サンプル近傍の空間の推定精度は、そのモデル構築用サンプル自身の推定誤差に影響を受ける。

(6-10)式を NIR に適用する際に問題となるのが、サンプル間の距離の定義である。最も簡単なサンプル間の距離の定義は、吸収スペクトル間のユークリッド距離と考えられるが、推定空間上の任意の点の吸収スペクトルを測定することは不可能である。そこで、69 波数の吸収スペクトル情報を、何らかの方法で温度、組成の 2 次元情報に変換することで、サンプル間の距離を温度－組成空間上のユークリッド距離で定義することにした。ここで問題となるのは、温度変化および組成変化による吸収スペクトルへの影響には差があるということである。本研究での推定対象では、吸収スペクトルの温度依存性に比べ組成依存性の方が強いということが分かっている。そこで、温度－組成空間上に重み付きユークリッド距離定義し、温度、組成の吸収スペクトルへの影響の違いを表現することにした。この重みを適切に決定すれば、スペクトル空間での距離情報を温度－組成空間上のユークリッド距離に反映させることができる。この適切な重みの決定方法として、本研究ではクラスター分析を用いる方法を提案した。

### 6.5.3 クラスター分析による重み係数の決定

クラスター分析とは、異質なものの混ざり合っている対象の中で、互いに似たものを集めて集落(クラスター)を作り、対象を分類しようという方法を総称したもので、数値分類法とも呼ばれる。クラスター分析では、以下の手順で対象をクラスターに分類する。

1. 1つずつの対象を構成単位とする  $n$  個のクラスターから出発する。
2. クラスター間の非類似度行列を参照して、最も類似性の高い 2 つのクラスターを融合して、1 つのクラスターを作る。
3. クラスター数が 1 になっていれば終了する。そうでなければ、次のステップに進む。
4. STEP2 で新しく作られたクラスターと、他のクラスターとの非類似度を計算して、非類似度行列を更新し、STEP2 に戻る。

非類似度の更新方法として多くの方法が提案されているが、本研究では次に示すウォード法を用いた。クラスター  $(p)$  に含まれる  $i$  番目の対象を考え、その変数  $x_j$  に関する観測値を  $x_{ji}^{(p)}$  と表せば、クラスター  $(p)$  内の偏差平方和の合計は

$$S_p = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_p} \left( x_{ji}^{(p)} - \bar{x}_j^{(p)} \right)^2 \quad (6-11)$$

と表される。クラスター  $(p)$  と  $(q)$  を融合してクラスター  $(t)$  を作るとき、クラスター内平方和の合計の増分を  $\Delta S_{pq}$  とおけば

$$\Delta S_{pq} = \frac{n_p n_q}{n_p + n_q} \sum_{j=1}^m \left( \bar{x}_j^{(p)} - \bar{x}_j^{(q)} \right)^2 \quad (6-12)$$

となる。ウォード法では、クラスター  $(p)$  と  $(q)$  の非類似度  $d_{pq}$  として  $\Delta S_{pq}$  を用いる。2 つのクラスター  $(p)$ 、 $(q)$  を融合して作られたクラスター  $(t)$  と、別のクラスター  $(r)$  を融合するときの平方和の増分  $\Delta S_{tr}$  は、

$$\begin{aligned} \Delta S_{tr} &= \frac{n_t n_r}{n_t + n_r} \sum_{j=1}^m \left( \bar{x}_j^{(t)} - \bar{x}_j^{(r)} \right)^2 \\ &= \frac{n_p + n_r}{n_t + n_r} \Delta S_{pr} + \frac{n_q + n_r}{n_t + n_r} \Delta S_{qr} - \frac{n_r}{n_t + n_r} \Delta S_{pq} \end{aligned} \quad (6-13)$$

と表されるから、非類似度の更新の式は次のようになる。

$$d_{tr} = \frac{n_p + n_r}{n_t + n_r} d_{pr} + \frac{n_q + n_r}{n_t + n_r} d_{qr} - \frac{n_r}{n_t + n_r} d_{pq} \quad (6-14)$$

以下で、クラスター分析を用いて重みを決定する方法について具体的に説明する。

1. モデル構築用サンプルの各波数における吸光度を入力としてクラスター分析を行う。なお、吸光度は正規化しておく。
2. モデル構築用サンプルの温度と組成を入力としてクラスター分析を行う。
3. Step1 と Step2 のクラスター分析の結果が一致するように、組成に対する重み係数を調整する。両クラスター分析の結果が一致することは、吸収スペクトル空間での距離に関する情報を温度－組成空間上の距離に反映させることができたと考えられる。
4. Step3 で導出した重み係数と(6-10)式から、温度－組成空間上の信頼度の分布を求める。

Fig. 6-13 の左側のグラフに示す 10 個のサンプルに対して、吸収スペクトル空間上および温度-組成空間上でそれぞれクラスター分析を行った結果を Fig. 6-14 に示す。ここでは、組成に対する重み係数は温度と同じ 1 であるとしている。また、グラフ中の同じ記号で表されるサンプルは、同じクラスターに属することを示す。

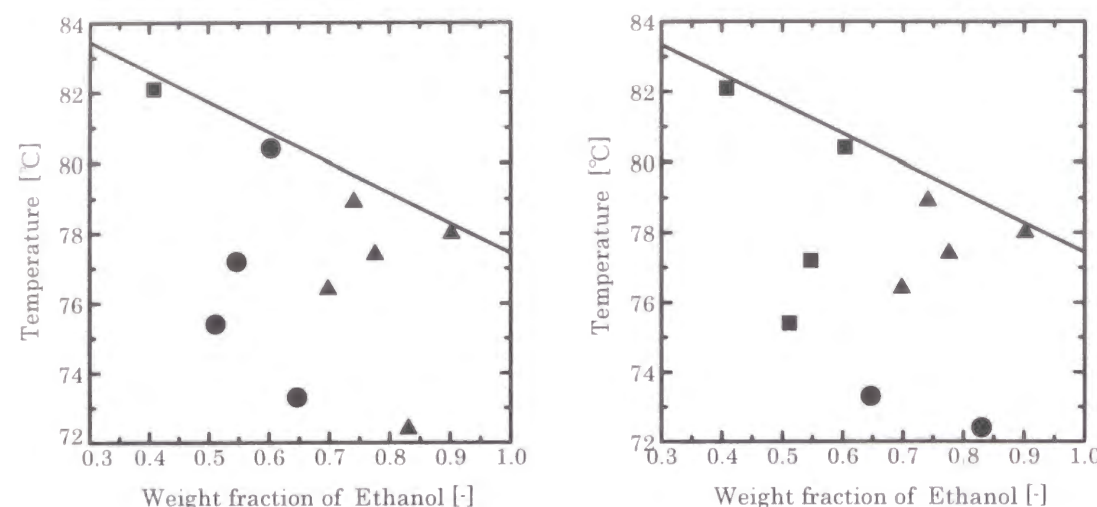


Fig. 6-14 Results of cluster analysis of NIR spectra (left) and Temp.-Comp.(right)

Fig. 6-14 に示すように、組成に対する重み係数を設定しない場合、スペクトル空間上と温度-組成空間上のクラスター分析は一致しない。そこで、両者のクラスター分析結果が一致するように組成に対する重み係数を調整した。その結果、重み係数を 30 倍としたとき両者のクラスター分析結果が一致することが分かった。この結果は、吸収スペクトルが温度よりも組成に対して感度が高いという結果と一致する。以上より、本対象では、信頼度関数の距離として、組成に 30 倍の重み係数を付けたユークリッド距離を定義する。

#### 6.5.4 信頼度の分布

Fig. 6-13 に示す 10 個のサンプルからモデル構築用サンプルを構築し、推定精度を求めた結果と、前節で求めた重み係数から、温度-組成空間上の信頼度分布を求めた。重み係数を用いた場合と用いなかった場合の信頼度の分布を、Fig. 6-15 および Fig. 6-16 に示す。

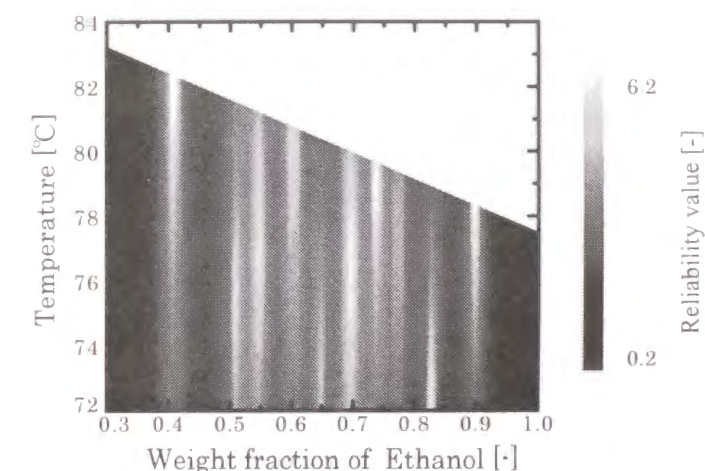


Fig. 6-15 Reliability value distribution with weight coefficient

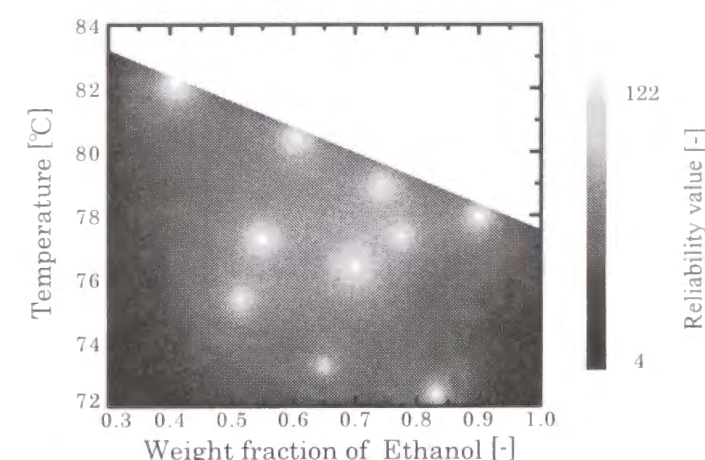


Fig. 6-16 Reliability value distribution without weight coefficient

分布図では、白い部分が信頼度が相対的に高く、逆に黒い部分は信頼度が相対的に低いことを示している。Fig. 6-15 から、組成に対し重み係数を付加した場合、モデル構築用サンプルのある点から温度軸方向に信頼度が高い部分が分布しており、ここで考えている組成・温度範囲では、信頼度が温度に比べ組成に対して感度が高いことがわかる。一方、Fig. 6-16 に示すように組成に対し重み係数を付加しなかった場合、モデル構築用サンプルの周囲で同心円上に信頼度が等しい部分が分布しており、信頼度の温度と組成に対する影響の違いがうまく表現できていないことがわかる。次節では、信頼度分布の計算結果を基に新たなサンプルを付加することによる推定精度向上への効果を検証する。

#### 6.5.5 信頼度に基づくサンプリング条件決定法の有効性

提案した手法の有効性を検証するために、Fig. 6-13 の左側のグラフに示すモデル構築用 10 サンプルに、無作為に選んだ組成、温度条件の 1 サンプルを追加することで平均推定誤差がどのように変化するか検証した。具体的には、モデル構築用 10 サン



プルに組成、温度条件を無作為に選んだ新たな1サンプルを追加した11サンプルを用いて組成推定モデルを構築する。構築した組成推定モデルをFig. 6-13の右側のグラフに示すモデル検証用147サンプルに適用し、そのときの平均推定誤差を求め、信頼度と平均推定誤差の関係を調べた。Fig. 6-17に無作為に選んだサンプルの温度、組成分布を示す。

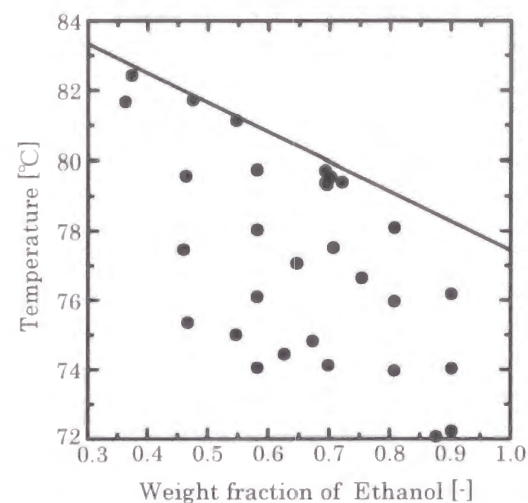


Fig. 6-17 Sampling conditions of added samples

Fig. 6-17中の1サンプルを加えたときの、平均推定誤差の変化をFig. 6-18およびFig. 6-19に示す。Fig. 6-18は重み係数を加えた場合、Fig. 6-19は重み係数を加えなかった場合の結果である。図中、▼の記号はそのサンプルをモデル構築用サンプルに追加した場合に平均推定誤差が減少したことを、■の記号はそのサンプルをモデル構築用サンプルに追加しても、あまり平均推定誤差が変化しなかったサンプルであることを示している。

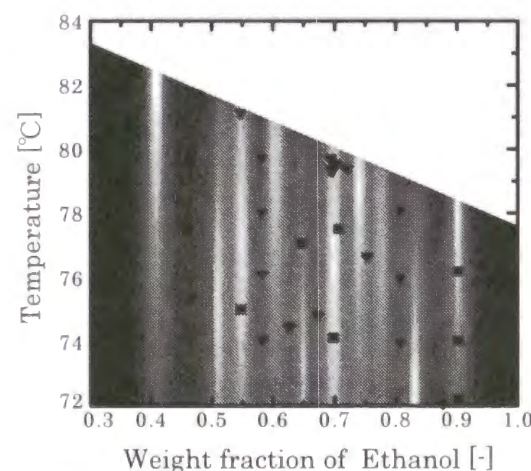


Fig. 6-18 Change of estimation error with weight coefficient

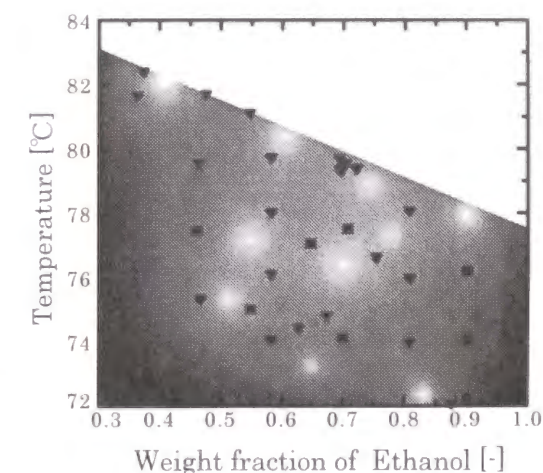


Fig. 6-19 Change of estimation error without weight coefficient

重み係数を考慮したFig. 6-18では、信頼度の高い条件のサンプルを追加した場合には平均誤差はほとんど変化せず、逆に信頼度の低い条件のサンプルを追加した場合には平均推定誤差が減少していることがわかる。一方、重み係数を考慮しなかったFig. 6-19では、信頼度と平均推定誤差の変化には相関が見られなかった。

信頼度と平均推定誤差の変化の関係を明らかにするために、追加することで平均推定誤差が向上するサンプル数の割合と信頼度の関係をFig. 6-20（重み付き）およびFig. 6-21（重みなし）を示す。なお、図中の分数は各信頼度の区間における推定精度の向上したサンプル数／追加した全サンプル数を表している。

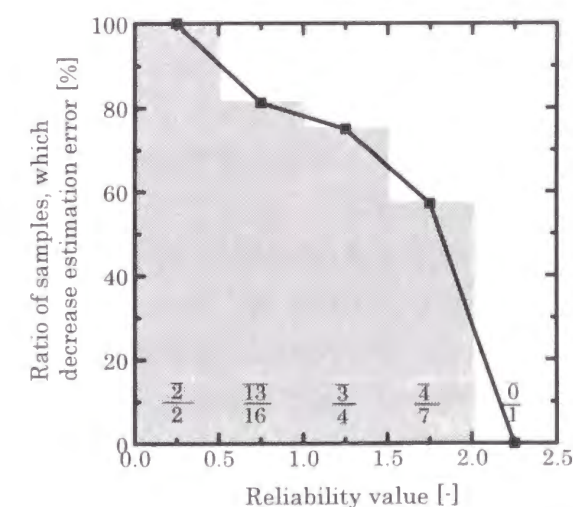


Fig. 6-20 Ratio of samples, which decrease estimation error (with weight coefficient)

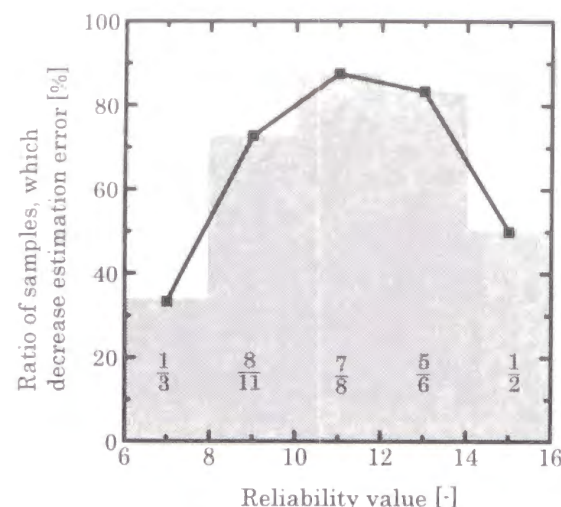


Fig. 6-21 Ratio of samples, which decrease estimation error (without weight coefficient)

Fig. 6-20 から、重み付きの距離を用いた信頼度に従ってサンプリングした場合、信頼度が低いほど推定精度が向上するサンプル数の割合が高いことがわかる。一方、Fig. 6-21 から、重み付きの距離を用いなかった信頼度にしたがってサンプリングした場合には、信頼度が低いからと言って推定精度が向上するとは限らないことがわかる。

以上の結果から、距離に重みを付けた信頼度から新たに加えるサンプリングの測定条件を決定する方法は、平均推定誤差の向上にとって有効であると確認された。提案した手法によって、限られたサンプリング回数の中でも、より効率的なサンプリングが可能となる。

## 6.6 結言

本章では、NIR を用いたバッチ蒸留プロセスの製品組成推定について、測定温度条件が変化する場合の組成推定モデル作成法、限られたサンプリング回数で最も効率的に推定精度を向上させるサンプリング条件決定法を検討した。その結果、測定温度条件が変化するような場合においても、同一組成に対し複数の測定温度条件を有するモデル構築用サンプルを収集することで、精度良く組成推定が可能であることを実験的に示した。また、組成推定モデルへの入力波数選択法を提案し、推定精度向上に対する有効性を確認した。モデル構築用サンプルの収集では、推定空間上に信頼度関数を導入し、信頼度によってサンプリング条件を決定することで、より効率的に組成推定モデルを構築することが可能となった。今回の研究結果を利用することで、これまで遅れていたバッチ蒸留プロセスへの NIR の導入が進むものと期待される。

## 第7章

### バッチ蒸留プロセスの 最適運転支援システムの開発

#### 7.1 緒言

これまでに、多重効用型バッチ蒸留プロセス (MEBAD) では、最適操作によって分離性能を大幅に向上できることを明らかにした。しかしながら現実のプラントでは、フィード組成や製品タンクホールドアップ量、段効率などに不確定性が存在するため、理想的なモデルを使って求めた設定値を使って蒸留塔を運転しても、最終的に製品スペックを満たす製品が得られない可能性がある。そこで、予期されない誤差を補償するためのフィードバック制御系を MEBAD に導入する必要がある。

Hasebe ら (1995) は、各製品タンクホールドアップを操作量とする、MEBAD の組成制御系を提案している。この制御系では、蒸留中、基本的に各製品タンクのホールドアップは物質収支から求めた設定値に維持される。そして、ある時間までに、各製品タンク内の液が製品スペックを満たすことができなければ、各製品タンク内の液組成を制御量、製品タンクホールドアップを操作量とする組成制御系に切り替える。この制御系の問題点は、製品タンク内の液組成をオンラインで測定する必要があることである。一方、Wittgens ら (1996) は、Multivessel column の温度制御系を提案している。この制御系では、各製品タンク内の液温度からそのホールドアップを調整するため、オンラインの組成測定装置は必要ない。また、この制御系によって高スペックの製品を得られることが、シミュレーションおよび実験によって確認されている。しかしながら、これらの制御系は MEBAD の分離性能を必ずしも最適とするものではない。また、Furlonge ら (1999) は、Multivessel column における、製品抜き出し、リボイラーにおける加熱、原料の初期配分についての最適操作法を検討しているが、あくまでオフラインでの最適運転であって、直接実プラントへの適用は考えていない。

本研究では、上記の過去の研究を受けて、次の2点について検討した。1つ目は、MEBAD の分離性能向上に対する最適操作法の有効性を実験的に検証することである。そのために、パイロットスケールの MEBAD を建設し、2成分、3成分系分離実験に適用した。実験では、C-policy および V-policy で MEBAD を運転し、それぞれの蒸留時間を比較することで V-policy の有効性を検証した。2つ目の目的は、MEBAD



の最適運転を実現するためのオンライン最適運転支援システムの開発である。次節では、MEBAD のオンライン最適運転支援システムについて述べる。

## 7.2 バッチ蒸留プロセスの最適運転支援システム

### 7.2.1 最適運転支援システムの基本構成

構築した最適運転支援システムは、Fig. 7-1 に示すように 4 つのサブシステムから構成される。まず、組成測定サブシステム (Composition measuring subsystem) では、各製品槽液組成を近赤外分光分析計(NIR)を用いてオンラインで測定する。また、組成推定・モデルパラメータ更新サブシステム (State estimation & model update subsystem) では、オンラインで測定可能な各製品槽液組成から測定することが出来ない各段液組成を推定する。同時に、実プロセスと動的最適化システム (Optimization subsystem) で用いる物理モデルとのズレを修正する。動的最適化システムでは、バッチ蒸留プロセスの物理モデルと現在の状態量から、蒸留時間を最短とする各製品槽の最適組成プロファイルを導出する。最適組成プロファイルは制御サブシステム (Control subsystem) に送られ、製品組成が最適組成プロファイルに追従するようにプロセスは制御される。実際のプロセスでは、外乱などのために過去に求めた最適操作プロファイルが、現時点でも最適であるとは限らない。そこで、本システムでは 4 つのサブシステムをある時間間隔で繰り返し実行することで外乱などの問題に対応した。次節以降では、個々のサブシステムについて説明する。

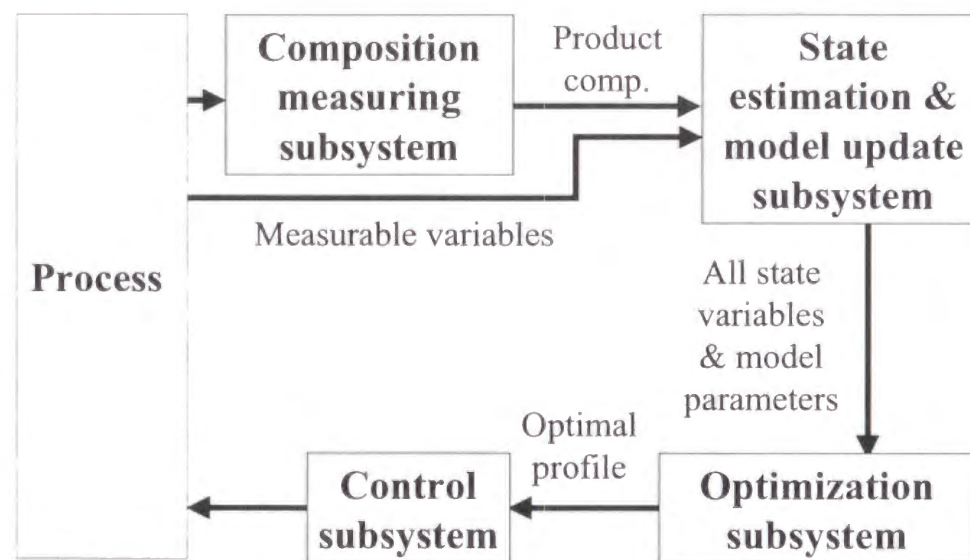


Fig. 7-1 On-line optimization system for the MEBAD

### 7.2.2 組成測定サブシステム

本システムでは、製品組成をオンラインで測定するために近赤外分光分析計 (NIR) を用いた。NIR はガスクロマトグラフィーなどに比べ測定時間が非常に短いため、化学プロセスにオンライン性状分析計として導入されるケースが多くなっている。NIR をバッチ蒸留プロセスに導入する際に問題となるのが、測定範囲の広さと測定温度条件の変化である。バッチ蒸留プロセスでは、連続蒸留プロセスに比べ非常に広い範囲で製品組成が変化するため、推定モデルは広い組成範囲に対応できるように作成しなければならない。また、バッチ蒸留プロセスでは、蒸留が進むにつれて各製品タンク内の液温度が変化するため、NIR の測定温度条件も時間と共に変化する。NIR スペクトルは温度依存性を有するため、このような測定条件の変化は大きな問題である。そこで本研究では、第6章で詳しく説明したように、測定温度条件の変化に対応できるよう、推定モデル構築用データ収集法、モデルへの入力波数選択法を工夫し、測定レンジ 0~100% に対して平均推定誤差 0.2% 以下を達成している。

### 7.2.3 組成推定・モデルパラメータ更新サブシステム

現実のバッチ蒸留プロセスでは、各段の液組成のように測定できない状態量が存在する。また、バッチ蒸留プロセスの最適運転では、還流量を時々刻々大きく変化させるため、モデルパラメータ (例えば段効率など) も時間と共に変化していると考えられる。そこで本研究では、測定できない状態量を推定し、同時にこのようなモデルパラメータの変動をモデル中にリアルタイムで反映させる組成推定・モデルパラメータ更新サブシステムを構築した。このサブシステムの基本プログラムは次節で説明する動的最適化サブシステムで使用しているものと同一であるが、動的最適化サブシステムが未来の最適操作プロファイルを導出するのに対して、本サブシステムでは過去 1 時間分の各製品槽キー成分組成の実測値とモデルによる推定値が最もよく一致するようにモデルパラメータである段効率を決定する。本サブシステムを用いることにより、動的最適化サブシステムで求める最適操作プロファイルの精度を上げることができると期待される。すなわち、動的最適化サブシステム中のモデルと実プロセスのモデル誤差をできるだけ小さくすることで、動的最適化サブシステムで導出した最適操作プロファイルが実プロセスで実現できるようにする。組成推定・モデルパラメータ更新サブシステムの問題設定を以下に示す。

評価指標：過去 1 時間分の各製品槽キー成分組成の推定誤差の総和の最小化

推定変数：各段液組成  $\mathbf{x}(t)$ 、段効率  $\alpha$ 、各製品槽ホールドアップ  $\mathbf{H}(t)$

初期条件： $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_{\text{feed}}$ 、 $\mathbf{H}(0) = \mathbf{H}_{\text{feed}}$

このサブシステムでは、蒸留開始時 (時刻 0) における各段の液組成はフィード組成と同一であるとし、その組成はガスクロマトグラフィーで測定されている。また、中間槽および還流槽の初期ホールドアップは時刻 0 での測定値を正しいとして使用



した。そして、過去1時間分の各製品槽キー成分組成の実測値（NIR測定値）とモデルによる推定値の誤差が最小となるよう、各段の液組成および段効率、各製品槽ホールドアップを求めた。この結果と測定可能な変数情報を、次節で説明する動的最適化システムへの入力値とした。

組成推定・モデル更新サブシステムによる計算結果の一例として、Fig. 7-2に還流槽内エタノール組成実測値と推定値を、Fig. 7-3に段効率の推定値の経時変化を示す。このサブシステムでは、例えばFig. 7-2中の矢印で示す3～4時間までの過去1時間の製品エタノール組成の経時変化に、プロセスモデルで計算した推定値が最もよく一致するようにFig. 7-3の矢印で示す3～4時間までの段効率を決定する。Fig. 7-3は、このようにして推定した0～4時間の段効率の経時変化をプロットしたものである。これらのグラフから、還流槽内のエタノール組成推定値の経時変化を実測値の経時変化と一致させるためには、段効率を時間と共に変化させなければならないことがわかる。

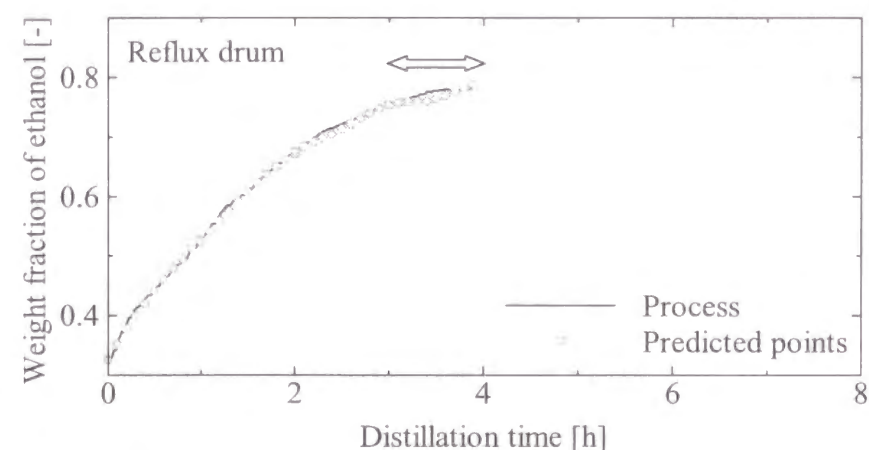


Fig. 7-2 Estimation result of the ethanol composition in the reflux drum.

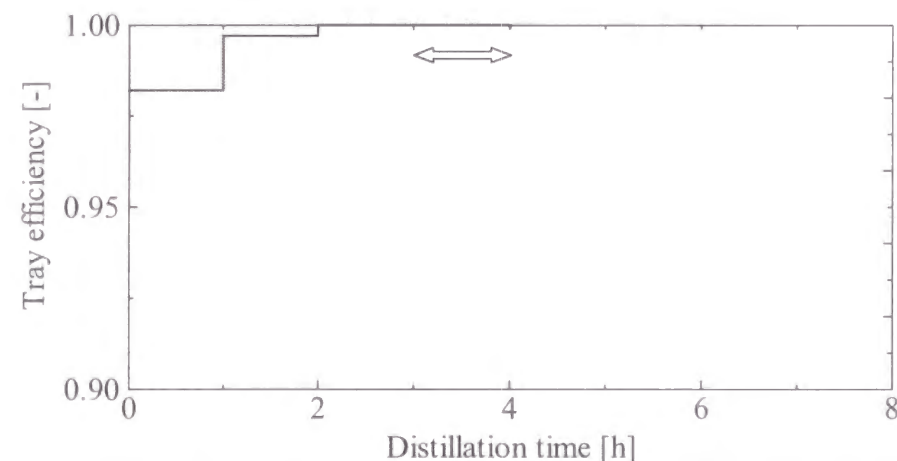


Fig. 7-3 Tray efficiency change estimated by model update subsystem

#### 7.2.4 動的最適化サブシステム

バッチ蒸留プロセスの状態変化は、代数方程式系と微分方程式により表される。本研究では、状態量や操作量などの変数を、時間の連続関数として最適化するのではなく、それらの変数の挙動を複数の離散点での値を与えることによって定まる関数によって近似し、動的最適化問題を多変数最適化問題に変換するアプローチを用いた。本研究で取り扱ったMEBADの動的最適化問題を一般的な式の形でまとめると以下のようになる。

$$\text{Minimize} \quad t_f \quad (7-1)$$

$$\text{subject to} \quad F\left(\frac{dx(t)}{dt}, x(t), u(t), t\right) = 0 \quad (7-2)$$

$$G(x(t), u(t), t) = 0 \quad (7-3)$$

$$x(t_0) = x_0 \quad (7-4)$$

$$u^L \leq u(t) \leq u^U \quad (7-5)$$

$$x_{spec} \leq x(t_f) \quad (7-6)$$

本研究では、(7-1)式に示すように蒸留時間の最短化を目的関数とした。制約条件としては、(7-2)式の蒸留塔の物理モデルなどの微分方程式制約、(7-3)式の気液平衡関係などの代数方程式制約、(7-4)式の初期状態制約、(7-5)式の操作量上下限制約、(7-6)式の最終状態制約がある。ここで、 $\mathbf{x}(t)$ は状態変数ベクトル、 $\mathbf{u}(t)$ は操作変数ベクトルを表す。

最適制御問題に含まれる変数のうち、どの変数の挙動を多項式関数で表すかについては、2つの方法が考えられる。1つは操作変数の挙動のみを多項式関数で表す方法である。操作変数の挙動を近似する関数の係数に値を与え、プロセスの挙動をモデル化した微分方程式を数値的に解くことにより、与えた係数のもとでの評価関数値を求めることができる。よって、その評価値を最適にする係数の値を、外側のループで最適化することにより、操作変数の最適な挙動を求めることができる。もう一つの方法は、最適化する変数だけではなく、状態変数の挙動も多項式関数で表現する方法である。この方法では状態変数の微分項は解析的に微分されることから、最適制御問題は、等号、不等号制約条件を有する多変数の最適化問題となる。この方法は、状態変数に対する制約を操作変数に対する制約と同等に扱うことができるという利点をもつ。ただし、この方法では全状態変数を多項式関数で表すため、計算に必要な記憶容量が関数の次元が大きくなるにつれ急激に増大するという欠点をもつ。



本研究では、計算時間と状態変数に対する不等号制約の導入の容易さを考え、後者の方法を採用した。その際、局所的に急激に変化する関数への対応の容易さを考え、対象区間を分割して考える方法を用いた。すなわち、総運転期間を多数の区間に分割し、その区間ごとに異なる低次の多項式関数で変数の挙動を表現した。

このように状態変数と操作変数を多項式関数で近似することで、制約条件中の連立微分方程式は連立代数方程式に変換され、初めの最適制御問題は非線形多変数最適化問題に帰着される。このようにして得られた問題に、逐次2次計画法を適用し最適解を求めた。

### 7.2.5 制御サブシステム

MEBAD では、各製品タンク内の液ホールドアップの総和は常に一定であるため、各製品タンク内の液ホールドアップを独立に操作することはできない。したがって、例えば MEBAD による3成分系分離を考えた場合、制御量である還流槽、中間槽、リボイラー槽の3つのキー成分組成を、還流槽および中間槽ホールドアップの2つの操作量を用いて制御しなければならない。このように MEBAD の制御では、制御変数の数が操作変数の数よりも常に1つ少ないという問題がある。そこで、本研究では Fig. 7-4 に示す制御系を提案した。

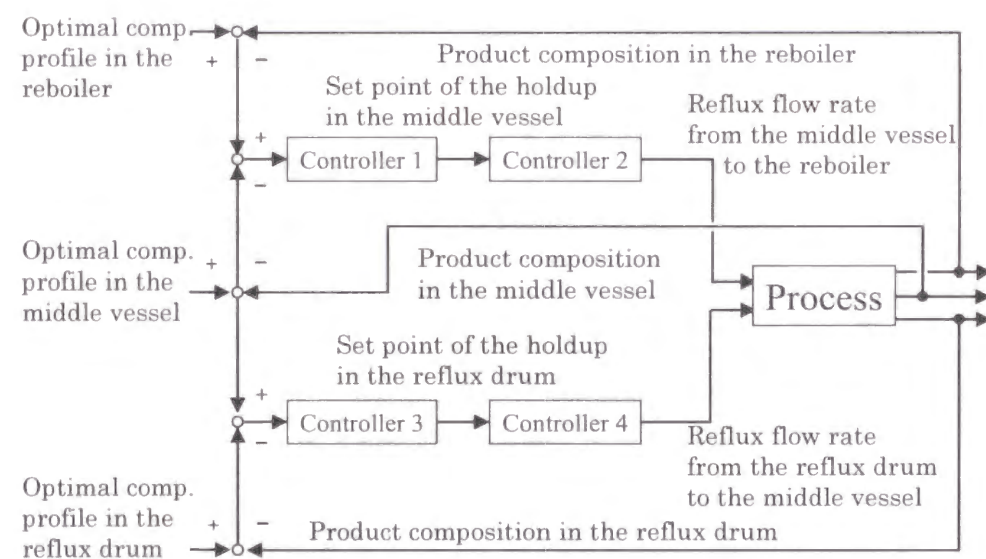


Fig. 7-4 Control system of the pilot plant for V-policy

この制御系では、還流槽のホールドアップ設定値を、還流槽および中間槽内の液組成の設定値と実測値の差を用いてコントローラ3が決定する。また、中間槽のホールドアップ設定値を、中間槽およびリボイラー槽内の液組成の設定値と実測値の差を用いてコントローラ1が決定する。蒸留操作は、全ての製品タンク内の液が製品仕様を満たした段階で終了となる。なお、Fig. 7-4 中では、コントローラ2、4への製品タンク液レベル情報のフィードバックを表す線を省略した。

一方、MEBAD の C-policy では、蒸留中、各製品タンクのホールドアップをオフラインで求めた最適値で一定に維持する。したがって、Fig. 7-5 に示すような簡単な制御系を利用することができる。

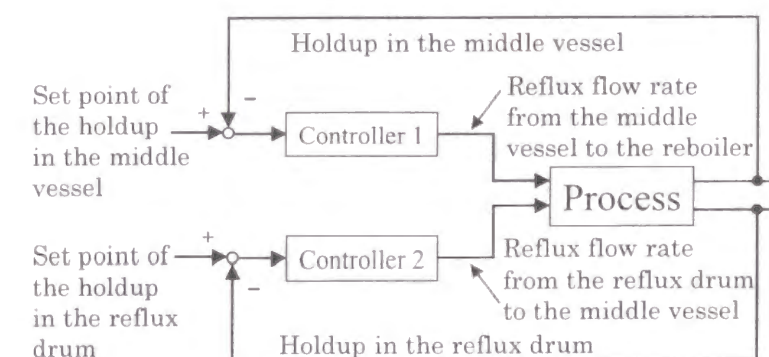


Fig. 7-5 Control system of the pilot plant for C-policy

しかしながら、Fig. 7-5 では各製品タンクのホールドアップ設定値をプラントモデルにより決定するため、モデル化誤差などがある場合プラントを長時間運転しても製品仕様を満たす製品が得られないケースが考えられる。そこで、プラントをある程度の時間運転すれば、製品仕様を満たす製品が必ず得られるような機構を制御系に組み込む。具体的には、ある1つの製品が仕様を満たした段階で、ホールドアップ制御系を Fig. 7-5 に示すホールドアップを制御量とする制御系から、Fig. 7-4 に示す製品組成を制御量とする制御系に移行する。このように制御系を蒸留途中で変更することで、C-policy でモデル化誤差があるような場合にも、ある程度の時間が経てば、製品仕様を満たす製品が得られることを保証できる。

### 7.2.6 最適運転支援システムのパイロットプラントへの実装

前節までに説明した最適運転支援システムを、MEBAD のパイロットプラントに実装した。最適運転支援システムを実装した MEBAD の概略図を Fig. 7-6 に示す。

まず、組成測定サブシステムで各製品タンク内の液組成を測定する。組成推定・モデルパラメータアップデートサブシステムでは、オンラインで測定した各製品タンク内の液組成を基に各段液組成を推定する。また、同時にモデルパラメータである段効率を更新する。動的最適化サブシステムでは、全状態量と段効率から最適組成プロファイルを導出する。制御サブシステムでは、最適組成プロファイルと各製品タンク内の液組成から各製品タンクの液ホールドアップ設定値を決定する。モデルパラメータの更新、最適組成プロファイルの導出は1時間毎に行い、全ての製品タンク内の製品が仕様を満たした時点で蒸留終了となる。次節以降では、パイロットプラントを用いた2、3成分系の分離実験を行い、最適運転支援システムの有効性を検討した結果について報告する。

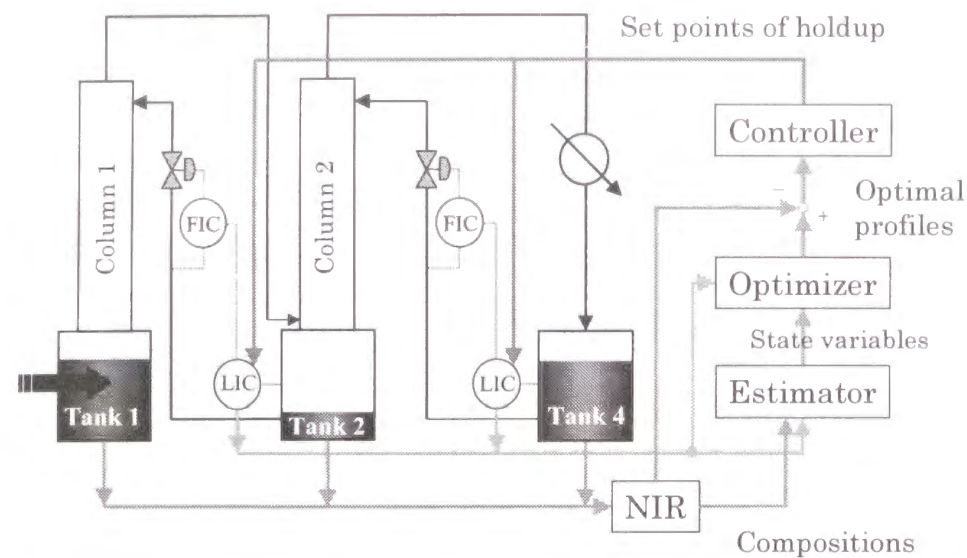


Fig. 7-6 Pilot plant of the MEBAD with on-line optimization system

### 7.2.7 パイロットプラントの物理モデル

最適運転支援システムの組成推定・モデルパラメータアップデートサブシステムおよび動的最適化サブシステムでは、第4章で用いた MEBAD の物理モデルよりも詳細な熱収支を加えたモデルを使用した。これは、第4章の目的が理想的な系に対する MEBAD の分離性能評価であるのに対して、本章で説明する最適運転支援システムは実プロセスへの適用を目的としているためである。モデル作成で用いた仮定は以下の通りである。

- (1) 蒸留塔のモデルは段塔モデルとする。
- (2) トレイホールドアップは重量ベースで一定である。
- (3) トレイ上の蒸気ホールドアップは無視小である。
- (4) トレイ上での顕熱交換量は潜熱交換に比べ無視小である。潜熱交換は考慮する。
- (5) 各トレイからの熱損失量は全て均一である。
- (6) リボイラーへの供給熱量は一定である。炊き上げ蒸気量は変化する。

上記の仮定の下で作成した MEBAD パイロットプラントの物理モデルを以下に示す。

$$\text{Reboiler} \quad \frac{dH_{reb}x_{i,reb}}{dt} = L_Nx_{i,N} - V_{reb}y_{i,reb} \quad (7-7)$$

$$\frac{dH_{reb}}{dt} = L_N - V_{reb} \quad (7-8)$$

$$\text{Middle vessel} \quad \frac{dH_jx_{i,j}}{dt} = L_{j-1}x_{i,j-1} - L_jx_{i,j} \quad (7-9)$$

$$\frac{dH_j}{dt} = L_{j-1} - L_j \quad (7-10)$$

$$\text{Tray} \quad \frac{dH_{tray}x_{i,j}}{dt} = (V_{j+1}y_{i,j+1} - V_jy_{i,j}) + (L_{j-1}x_{i,j-1} - L_jx_{i,j}) \quad (7-11)$$

$$\frac{dH_{tray}}{dt} = V_{j+1} - V_j + L_{j-1} + L_j = 0 \quad (7-12)$$

$$\text{Reflux drum} \quad \frac{dH_{ref}x_{i,ref}}{dt} = V_1y_{i,1} - L_{ref}x_{i,ref} \quad (7-13)$$

$$\frac{dH_{ref}}{dt} = V_1 - L_{ref} \quad (7-14)$$

$$\text{Vapor flow rate} \quad V_{reb}h_{reb} = W - Q_{reb} \quad (7-15)$$

$$V_{j+1}h_{j+1} - V_jh_j = Q_{tray} \quad (7-16)$$

$$\text{Liquid flow rate} \quad L_{j+1} = L_j \quad (7-17)$$

$$\text{VLE} \quad y_i = \text{Wilson}(x_i) \quad (7-18)$$

ここで、各式における使用記号は以下の通りである。また、VLE の推算式にはウィルソン式を用いた。

#### Notation

$t$	蒸留時間	[h]
$L$	還流量	[kmol/h]
$V$	炊き上げ蒸気量	[kmol/h]
$H$	ホールドアップ	[kmol]
$Q$	熱損失量	[kJ/h]
$W$	リボイラーへの供給熱量	[kJ/h]
$h$	蒸発潜熱	[kJ/h]



$x$	液組成	[mole frac.]
$y$	蒸気組成	[mole frac.]

Scripts

$i$	成分番号 (低沸成分から順に $i = 1, 2, \dots, NC$ )
$j$	段番号 (塔頂から順に $j = 1, 2, \dots, N$ )
$reb$	リボイラー槽
$ref$	還流槽
$tray$	トレイ

7.3 最適運転支援システムを用いた蒸留実験

7.3.1 全還流型塔による 2 成分系蒸留実験

構築した最適運転支援システムの有効性および MEBAD における最適操作の効果について検証するために、まず、最適運転支援システムを実装した MEBAD のパイロットプラントを用いて Water-Ethanol 系の 2 成分系分離実験を行った。分離対象である Water-Ethanol 系には、Ethanol 組成約 96 wt.%で 78.1℃ (1atm) の 2 成分共沸点があるため、製品エタノールのスペックは共沸組成を越えない最大 90 wt.%とした。また、蒸留実験では、分離に使用する理論段数を増やすために、中間タンクホールドアップを運転可能な最低値に維持することで、第 1 カラムと第 2 カラムを 1 本のカラムとして使用した。このとき、MEBAD は Fig. 7-7 に示すような全還流型バッチ蒸留塔とみなすことができ、リボイラー槽には Water が、還流槽には Ethanol が濃縮される。

蒸留実験での共通設定を Table 7-1 に示す。また、最適操作の効果を検証するために、原料組成および製品スペックの異なる複数のケースに対して C-policy および V-policy を適用し、それぞれの蒸留時間を比較した。各ケースにおける原料組成および製品スペックを Table 7-2 に示す。

Table 7-1 Experimental data (binary separation)

Number of columns	: 2
Approx. total number of trays	: 20 (Reboiler and reflux drum are not included)
Approx. average tray efficiency	: 0.8 - 1.0
Amount of feed	: 29.0 kg
Feed comp. (light/int./heavy)	: 0.33 / 0.28 / 0.39
Product spec. (light/int./heavy)	: 0.80 / 0.58 / 0.90
Reboiler heat duty	: 4.0 kW
Flow rate of cooling water	: 150 ℓ/h
Reflux flow rate	: 3.0 - 30.0 ℓ/h
Holdup in the reflux drum	: 5.5 - 25.0 kg
Holdup in the middle vessel	: 2.4 - 25.0 kg

Table 7-2 Separation conditions (binary separation)

Case	Feed composition (light / heavy)	Product specification (light / heavy)
1a	0.600 / 0.400	0.900 / 0.990
1b	0.600 / 0.400	0.800 / 0.990
1c	0.600 / 0.400	0.900 / 0.900
2a	0.400 / 0.600	0.900 / 0.990
2b	0.400 / 0.600	0.800 / 0.990
2c	0.400 / 0.600	0.900 / 0.900

Fig. 7-8、Fig. 7-9 および Fig. 7-10 に Case 1a における蒸留実験結果を示す。Fig. 7-9 に C-policy を行った時の、Fig. 7-10 に V-policy を行った時のリボイラー槽、還流槽製品組成の経時変化をプロットした。また、Fig. 7-8 に V-policy を行った時の還流槽ホールドアップの経時変化をプロットした。

C-policy では、蒸留開始から約 3.6 時間後まで還流槽ホールドアップをオフラインで計算した最適設定値で一定に制御しているが、リボイラー槽ホールドアップが先に製品スペックに到達しているため、3.6 時間以降、液レベル制御から製品スペックを設定値とする組成制御に切り替えている。C-policy では、最終的に約 5.6 時間で両製品タンク組成は製品スペックに達している。

V-policy のグラフ中の実線はプロセスの実際の組成変化を、点線は動的最適化サブシステムにより求めた最適組成プロファイルを示している。また、グラフ中の逆三角形は、その時刻に最適操作プロファイルがアップデートされていることを示す。グラフから、最適操作プロファイルがアップデートの度に徐々に修正されていることがわかる。V-policy を行ったときの蒸留時間は約 3.7 時間で、C-policy を行った時の蒸留時間 5.6 時間に対し、大幅な蒸留時間の短縮となっている。以上の結果から、全還流型バッチ蒸留塔では、V-policy を行うことで蒸留時間の大幅な短縮が可能であることが実験的に証明された。また Fig. 6.8 から、V-policy は、シミュレーション結果と同様に、還流槽ホールドアップを徐々に増加させる操作となっていることがわかる。

他の分離条件に対しても同様に、C-policy および V-policy による蒸留実験を行った。蒸留実験の結果を Table 7-3 に示す。表からわかるように、いずれのケースにおいても V-policy を行うことにより、C-policy に比べ蒸留時間の短縮が可能であることがわかる。また、いずれのケースについても V-policy を行った時の還流槽ホールドアップの経時変化は、Fig. 7-8 に示すような還流槽ホールドアップを徐々に増加させるというものであった。

Table 7-3 Experimental results

Case	Distillation time [hr]		Rate of time reduction [%]
	C-policy	V-policy	
1a	5.55	3.65	34
1b	2.67	2.62	2
1c	4.84	3.22	34
2a	4.35	2.78	36
2b	2.45	1.73	29
2c	3.20	2.67	17

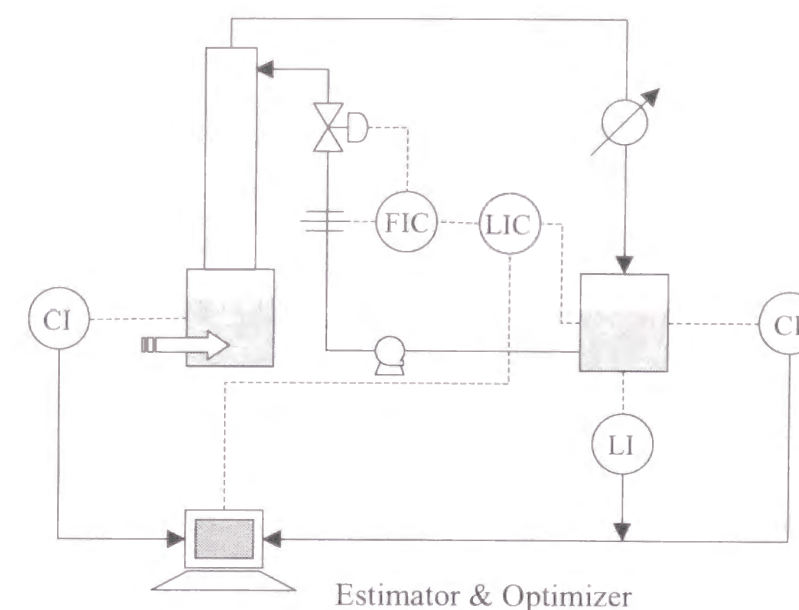


Fig. 7-7 On-line optimal operation system of the total reflux column

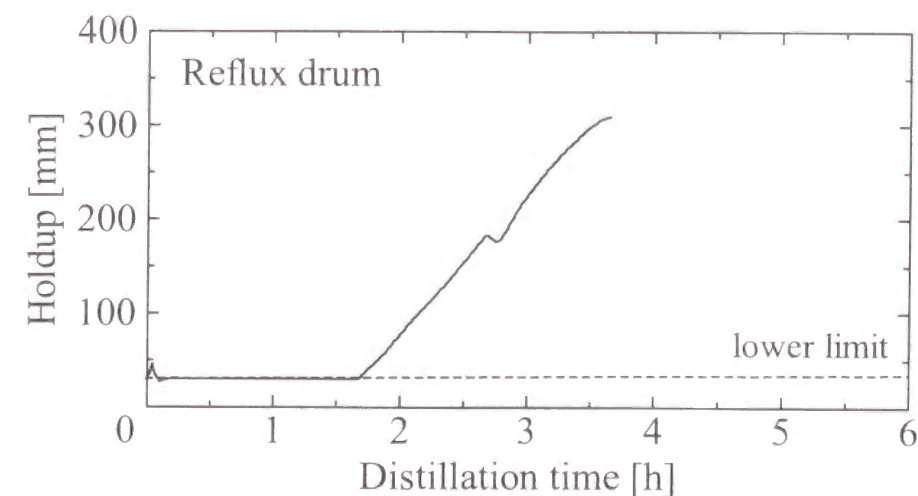


Fig. 7-8 Optimal holdup profile in the reflux drum (Case 1a)



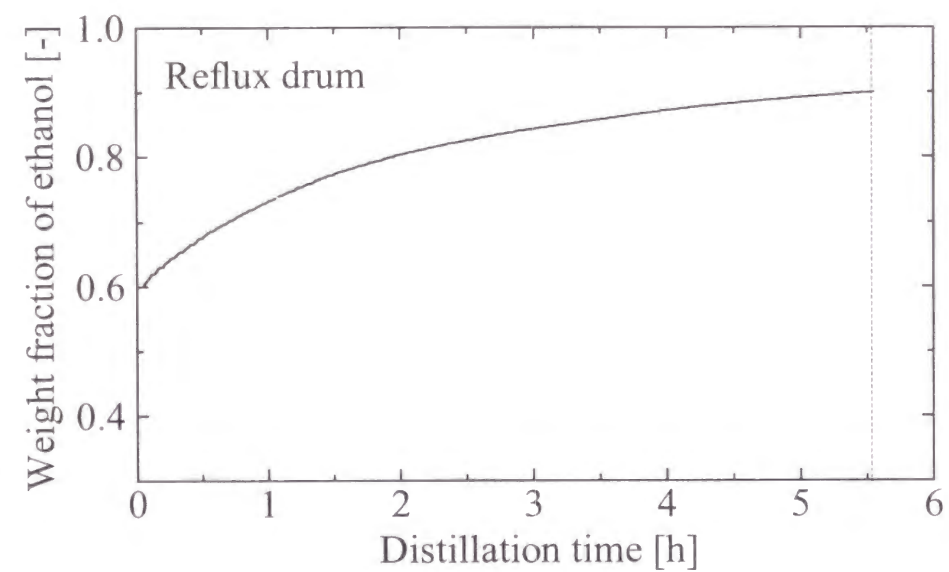
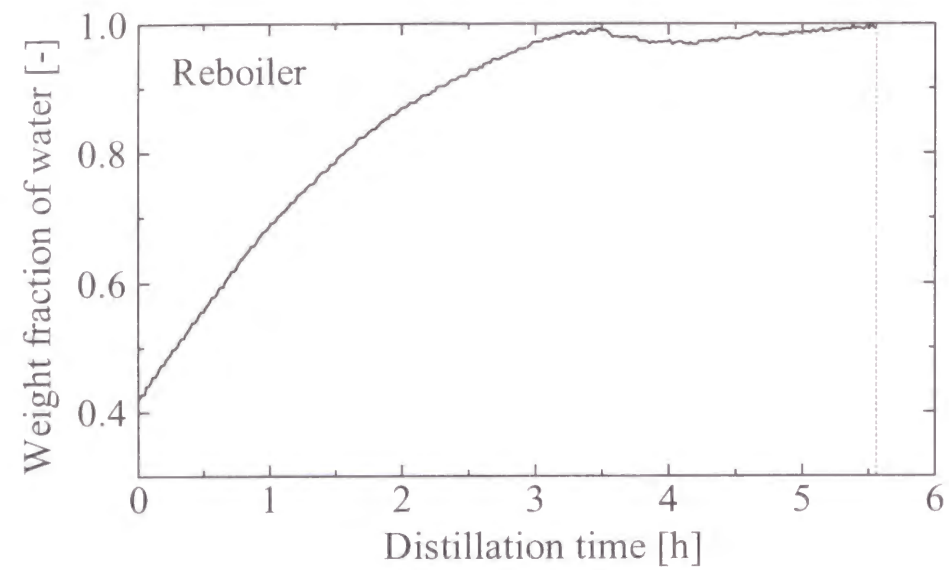


Fig. 7-9 Composition profiles for C-policy (Case 1a)

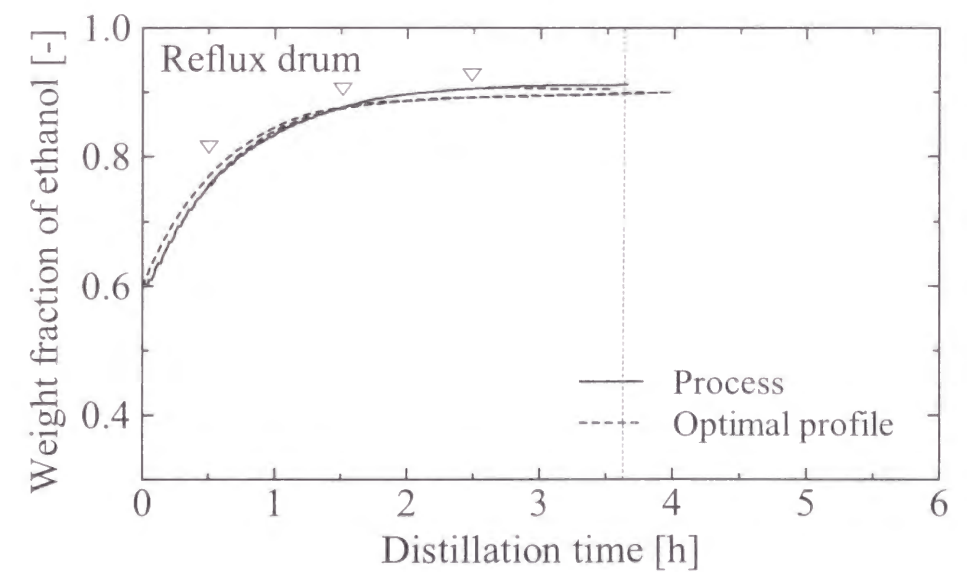
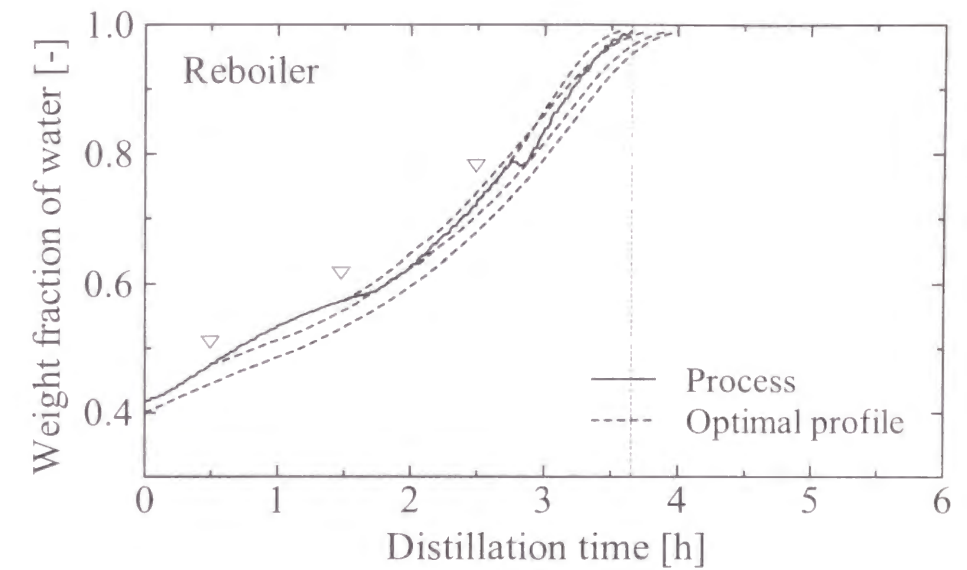


Fig. 7-10 Composition profiles for V-policy (Case 1a)

▽:Optimal profile is updated at this time

## 7.3.2 MEBAD による 3 成分系分離実験

次に、開発した最適運転支援システムの有効性を検証するために、MEBAD による Water-Ethanol-nPropanol の 3 成分系蒸留実験を行った。Fig. 7-11 に Water-Ethanol-nPropanol 系の三角線図を示す。

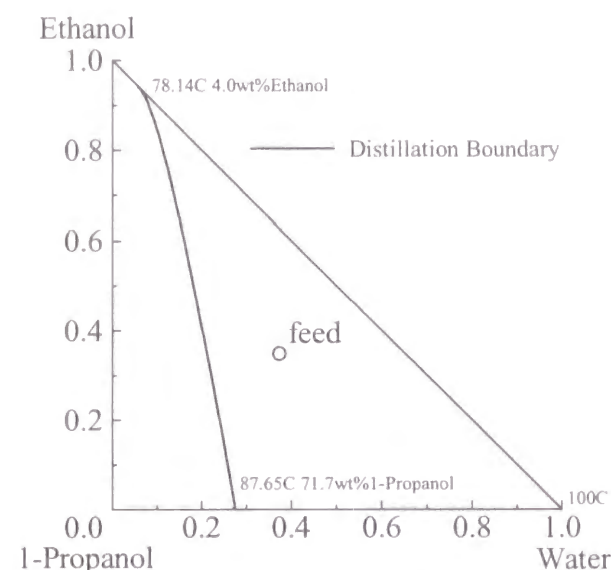


Fig. 7-11 Triangular diagram of Water-Ethanol-nPropanol mixture

この系は、Water-Ethanol および Water-nPropanol 間に 2 つの 2 成分共沸点を持ち、実線で結ぶ蒸留境界線が存在する。したがって、Fig. 7-11 中に示すフィードを MEBAD を用いて濃縮した場合、リボイラー槽に Water、中間槽に Water と nPropanol の共沸混合物、還流槽に Ethanol が濃縮される。

本研究では、Table 7-4 および Table 7-5 に示す 4 つの分離条件に対して、C-policy および V-policy による蒸留実験を行い、両操作法の蒸留時間を比較することで最適運転支援システムの有効性について検討した。

Table 7-4 Experimental data (ternary separation)

Number of columns	: 2
Amount of feed	: 30.0 kg
Feed comp. (light./int./heavy)	: 0.336 / 0.331 / 0.333
Reboiler heat duty	: 4.0 kW
Flow rate of cooling water	: 150 ℓ/h
Reflux flow rate	: 3.0 - 30.0 ℓ/h
Holdup in the reflux drum	: 5.5 - 25.0 kg
Holdup in the middle vessel	: 2.4 - 25.0 kg

Table 7-5 Separation conditions (ternary separation)

Case	Feed composition (light / int. / heavy)	Product specification (light / int. / heavy)
1	0.336 / 0.331 / 0.333	0.900 / 0.500 / 0.800
2	0.336 / 0.331 / 0.333	0.900 / 0.600 / 0.800
3	0.382 / 0.233 / 0.385	0.900 / 0.550 / 0.800
4	0.382 / 0.233 / 0.385	0.950 / 0.550 / 0.750

各ケースにおける蒸留時間の実験結果を Table 7-6 に示す。また、特に Case 2 の V-policy における推定組成およびモデルパラメータ更新サブシステムの計算結果を Fig. 7-12 に、各製品タンク組成の経時変化を Fig. 7-13 に、製品槽キー成分組成の経時変化および最適組成プロファイルを Fig. 7-14 に、に示す。

なお、V-policy における最適操作プロファイルの再計算は、蒸留開始 1 時間後から 1 時間毎に行った。また、C-policy におけるホールドアップ制御から組成制御への切り替基準は 2 成分系分離時と同様とした。

Table 7-6 Experimental results (ternary separation)

Case	Distillation time [hr]		Rate of time reduction [%] Experiment	Rate of time reduction [%] Simulation
	C-policy	V-policy		
1	4.78	4.43	7	11
2	7.35	6.18	16	13
3	6.09	5.50	10	16
4	4.84	4.58	5	15

Table 7-6 に示すように、開発した最適運転支援システムを用いることで、C-policy に比べ 5～16%の蒸留時間の短縮が可能であるということが実験的に証明された。また、いずれのケースにおいても V-policy を行った時の各製品槽ホールドアップの最適操作プロファイルは、中間槽および還流槽ホールドアップを徐々に増加させるというものであった。

また、Table 7-6 中に示した実験結果(表中 Experiment)およびシミュレーション(表中 Simulation)における V-policy を行った時の蒸留時間短縮率を比較すると、実験での蒸留時間の短縮率がシミュレーションにおける短縮率よりも劣っているケースが多いことがわかる。実験とシミュレーションを単純に比較することはできないが、その原因として気液平衡関係の推定誤差が考えられる。また、今回の最適運転支援シ



システム中の制御サブシステムでは、最適組成プロファイルと製品組成の差が各製品槽で均等となるよう PI 制御を行っている。その際の制御パラメータは全蒸留時間で一定としたために、必ずしも最適な制御性能を引き出せているとは考えられない。最適運転支援システムの効率を上げるためにも、制御サブシステムへの適応制御などの導入が必要と考えられる。

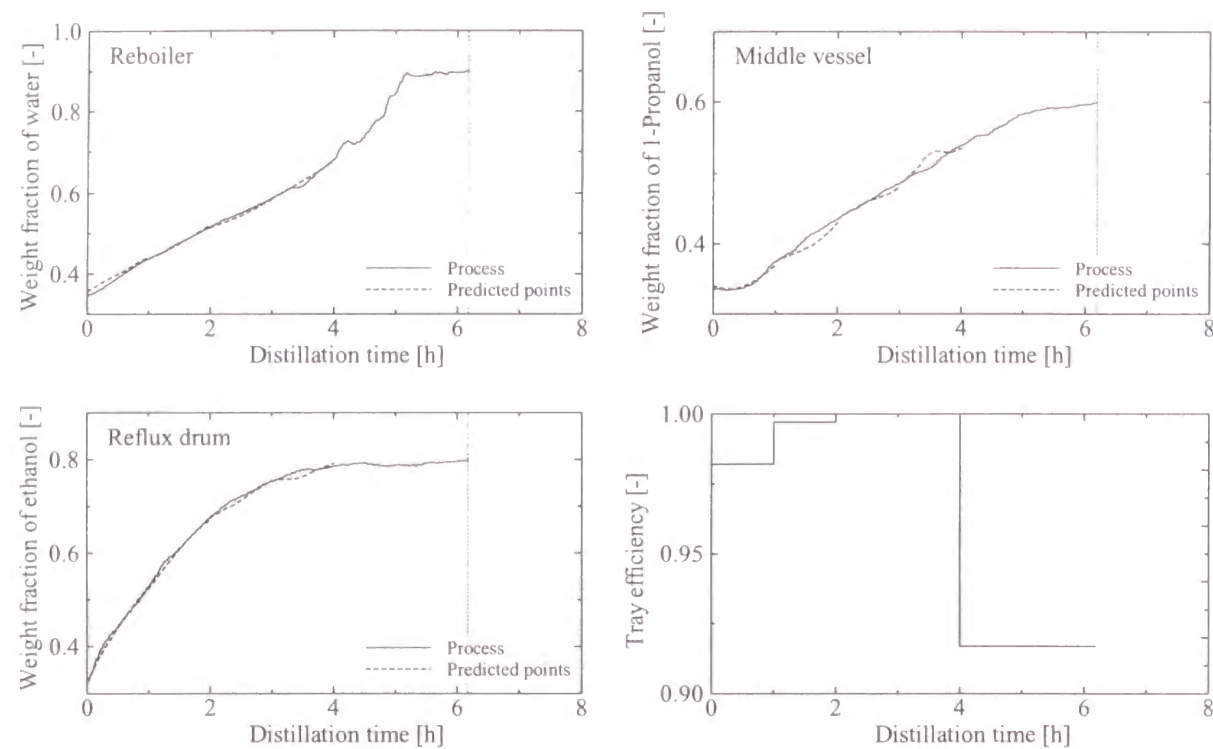


Fig. 7-12 Estimation results of model update subsystem (Case 2)

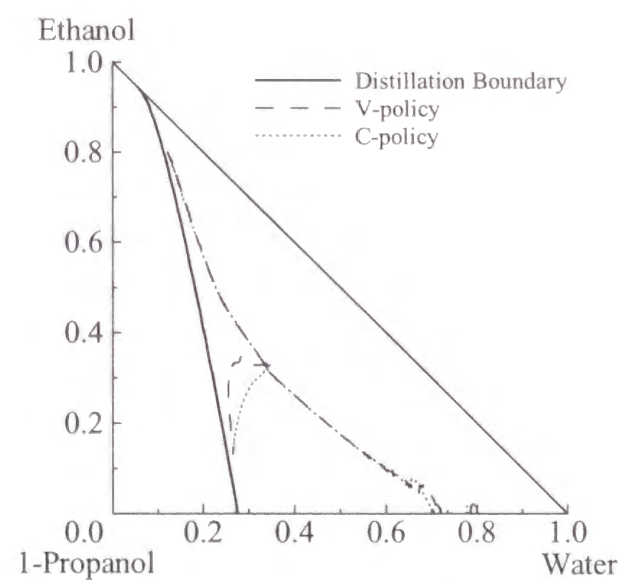


Fig. 7-13 Composition changes in product tanks (Case 2)

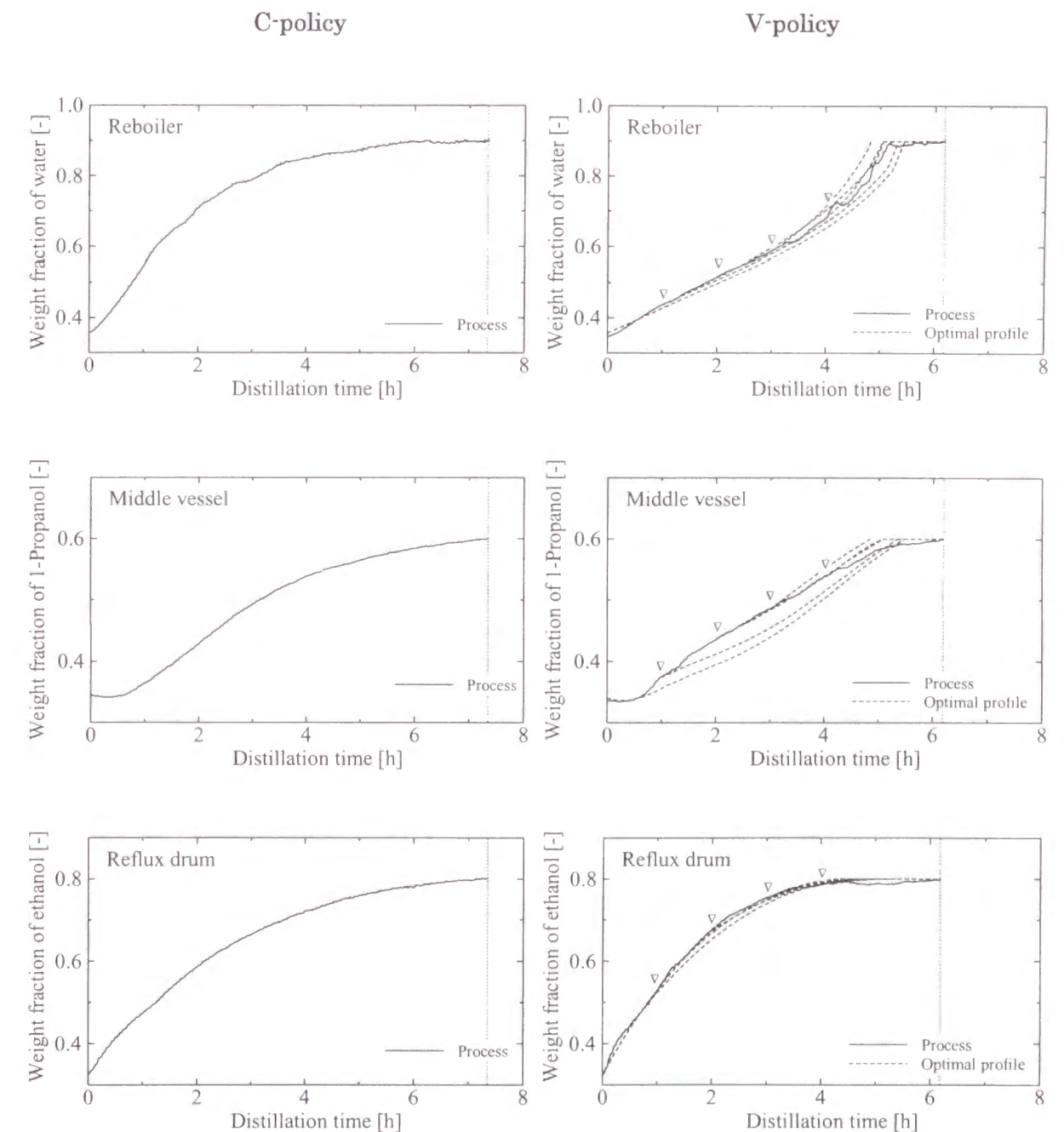


Fig. 7-14 Composition profiles for C-policy and V-policy (Case 2)

## 7.4 結言

これまで多くの研究者によって MEBAD の最適運転に関する研究が進められてきた。しかしながら、これらの研究は主として MEBAD のオフライン最適運転を対象としたものであって、現実にはプロセスモデルと現実のプラントのミスマッチなどのために、オフラインで計算した最適操作プロファイルを直接実プラントに適用することができない。本研究で開発した最適運転支援システムは、このようなプロセスモデルと実プラントのミスマッチを考慮して、最適操作プロファイルを逐次更新し、常に最適性を維持する機能を有する。

本章では、最適運転支援システムを構築するために、新たに組成推定・モデルパラメータアップデートサブシステムおよび制御サブシステムを作成した。組成推定・モデルパラメータアップデートサブシステムでは、オンライン測定データの実測値と推定値を最小とするようにモデルパラメータを決定する。モデルパラメータをある周期で更新することにより、最適操作プロファイルを計算するためのプロセスモデルと実プロセスとのモデルのミスマッチを最小化することができる。また、制御サブシステムでは、各製品タンクにおける製品組成誤差を均等に小さくすることで、プロセスが最適操作プロファイルに追従できるようにしている。

開発した最適運転支援システムを MEBAD のパイロットプラントに実装し、その有効性について検証した。実験の結果、開発したシステムを用いることでパイロットプラントを最適操作プロファイルに追従させることができること、また V-policy によって蒸留時間が C-policy に比べ短縮されることを確認した。

開発した最適運転システムは、MEBAD のみならずその他のプロセスへの適用が可能である。本システムを用いることで、他のプロセスにおいてもオンライン最適運転が実現されるものと期待される。

## 第8章

### 結論

近年、生産品種の多様化に伴い、生産量や生産品種の変動に柔軟に対処できるバッチ蒸留プロセスが見直されている。しかしながら、一般にバッチ蒸留は連続蒸留に比べ省エネルギー性の点で劣るとされ、化学産業におけるバッチ蒸留プロセスの利用を促進するためには、低消費エネルギー型の新たなバッチ蒸留プロセスの設計と効率の良い運転法についての研究を行う必要があった。そこで、本研究では様々な構造を有するバッチ蒸留プロセスを対象に、その最適操作法と分離性能について検討した。

第2章では、化学プロセスの動的最適化問題の解法について説明した。化学プロセスの動的な状態変化は一般に微分方程式および代数方程式により表される。本研究では、状態量や操作量などの変数を時間の連続関数として最適化するのではなく、それらの変数の挙動を複数の離散点での値を与えることによって定まる関数によって近似し、動的最適化問題を代数方程式のみを制約とする多変数最適化問題に変換するアプローチを用いた。この手法では、状態変数に対する制約を操作変数に対する制約と同等に扱うことができるという利点を持つため、複雑な制約条件を有する化学プロセスの動的最適化問題の解法に適している。しかし一方、この方法では全ての状態変数を多項式関数で表すため、計算に必要な記憶容量がプロセスのモデルが大きくなるにしたがって急激に増大するという欠点をもつ。一方、バッチ蒸留プロセスなどの化学プロセスの動的最適化問題には、変数の数とともに制約条件も多く、最適化の自由度が小さいという特徴がある。そこで、本研究では簡約ヘッセ行列を用いた rSQP 法をバッチ蒸留プロセスの動的最適化問題に適用しその有効性を確認した。本手法は、バッチ蒸留プロセスの動的最適化問題のみならず、一般の化学プロセスの動的最適化問題にも適用可能であり、今後様々な化学プロセスの最適操作による省エネルギー化に役立つものと期待される。

第3章では、濃縮部型塔、回収部型塔、全還流型塔の3種類の構造のバッチ蒸留プロセスによる2、3成分系分離を対象に、エネルギー消費最小化の観点から最適操作法を導出した。その結果、濃縮部型塔は還流量を時間の関数として最適化しても分離効率はあまり向上しないが、全還流型塔では還流量を最適化することにより、分離性能が大きく改善されることを明らかにした。そして、多くの分離条件に対して、全還流型塔は濃縮部型塔と等しいか、それを上回る分離性能を有することが明らかになった。また、回収部型塔の分離性能が濃縮部型塔よりも劣る原因が、気液平衡関係の特徴から説明できることを示した。これまで、全還流型塔は濃縮部型塔に比べ分離性能の点で劣ると考えられ、実際に用いられている例は少ない。しかし、これは最適操作を行っていないためで、還流量を時間の関数として操作することで全還流型塔は他の



形式の塔に比べ良好な分離性能を示した。より厳しい消費エネルギー削減が求められる中で、今後全還流型塔の適用が進むものと期待される。

第4章では、新しい省エネルギー型バッチ蒸留プロセスである多重効用型バッチ蒸留システム(MEBAD)を対象に、その最適操作と分離性能について検討した。MEBADは2つのバッチ蒸留プロセスのリボイラーとコンデンサーがヒートインテグレーションした構造となっており、従来型のバッチ蒸留プロセスに比べ省エネルギー性が期待される。MEBADの最適操作法を検討した結果、蒸留開始時にほとんど全ての原料をリボイラーに供給し、リボイラー槽のホールドアップを徐々に減少させる操作法が最適となった。また、最適操作を行わなかった場合においても、MEBADは従来型のバッチ蒸留プロセスに比べ分離性能の点で優れ、最適操作を行った場合には連続蒸留プロセスに匹敵する分離性能を有することが明らかになった。MEBADでは、分離成分数が増加するにしたがって、ヒートインテグレーションの効果から省エネルギー性は高まる。今後、省エネルギー性の高い新しいバッチ蒸留プロセスとして、MEBADの利用が進むと期待される。

第5章では、MEBADのパイロットプラントを用いた多成分系分離の蒸留実験を行い、実際にC-policyにより多成分系の同時分離が可能であることを実験的に証明した。

第6章では、NIRを用いたバッチ蒸留プロセスの製品組成推定について、測定温度条件が変化する場合の組成推定モデル作成法、限られたサンプリング回数で最も効率的に推定精度を向上させるサンプリング条件決定法を検討した。その結果、測定温度条件が変化するような場合においても、同一組成に対し複数の測定温度条件を有するモデル構築用サンプルを収集することで、精度良く組成推定が可能であることを実験的に示した。また、組成推定モデルへの入力波選択法を提案し、推定精度向上に対する有効性を確認した。モデル構築用サンプルの収集では、推定空間上に信頼度関数を導入し、信頼度によってサンプリング条件を決定することで、より効率的に組成推定モデルを構築することが可能となった。今回の研究結果を利用することで、これまで遅れていたバッチ蒸留プロセスへのNIRの導入が進むものと期待される。

第7章では、バッチ蒸留プロセスの最適運転支援システムの開発について説明した。第3章、第4章でシミュレーションにより導出したオフライン最適操作プロファイルは、プロセスモデルと実プラントのモデル化誤差のために、直接実プラントに適用することはできない。本研究で開発したバッチ蒸留プロセスの最適運転支援システムは、組成測定サブシステム、組成推定・モデルパラメータアップデートサブシステム、動的最適化サブシステム、制御サブシステムから構成され、プロセスの状態を考慮して逐次最適操作プロファイルを更新するという機能を有する。したがって、プロセスモデルと実プラント間のモデル化誤差やプロセスへの外乱が存在するような場合にも、プロセスを最適に運転することができる。開発した最適運転支援システムをMEBADのパイロットプラントに実装し、その有効性について検証した結果、最適運転を行うことでMEBADの分離性能が大幅に向上することを明らかにした。本システムは

MEBADのみならず他の化学プロセスへの適用も可能であり、今後現実の化学プロセスへの適用が期待される。

## 謝辞

本論文は、京都大学工学研究科化学工学専攻プロセスシステム工学研究室で、平成6年から平成12年までに行ったバッチ蒸留プロセスの省エネルギー構造と動的最適操作に関する研究成果をまとめたものである。本研究をまとめるに当たり、終始暖かいご指導、ご鞭撻を賜りました京都大学工学研究科化学工学専攻 教授 橋本伊織 先生に心より感謝申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、多くの貴重なご助言を賜りました京都大学工学研究科化学工学専攻 教授 谷垣昌敬 先生、同 教授 田門 肇 先生に深く感謝申し上げます。

この研究を進めるにあたり、初歩的な事柄から多岐にわたるご指導を賜り、また貴重な時間を割いて議論していただきました京都大学工学研究科化学工学専攻 助教授 長谷部伸治 先生に心よりお礼を申し上げます。また、研究のみならず、公私にわたり多大なるご助言をいただきました同 助手 加納学 先生、同 リサーチアソシエート 外輪健一郎 先生、奈良先端大学院大学 助手 黒岡武俊 先生に深く感謝いたします。また、研究室内の計算機環境の整備にご尽力いただきました京都大学工学研究科化学工学専攻 谷口智 氏に心より感謝いたします。

本研究の遂行にあたっては、当時京都大学工学研究科化学工学専攻の学生であった、木村隆宏 氏、奥山貴士 氏、嘉藤彰史 氏、丈達啓孝 氏、千田崇史 氏、長尾浩二 氏、現京都大学工学研究科化学工学専攻修士課程に在籍中の小山順司 氏、倉世古浩志 氏の各氏には、実験やプログラム開発に際して多大なご協力をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

さらに、プロセスシステム工学研究室の先輩方による研究成果が、本研究を行うにあたり大きな助けとなりました。また、研究室での同級生、後輩の皆さまには、いつも暖かい励ましを頂くとともに数多くのご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

最後になりましたが、いつも暖かく見守っていただき、大学院進学という機会を与えてくれた両親と、研究に息詰まったときにも献身的に支えてくれた婚約者 千早 嬢に感謝の念に絶えません。



## 参考文献

- [1] Alkaya, D., Vasantharajan, S. & Biegler, L. T. : "Successive Quadratic Programming: Applications in the Process Industry," *Kluwer Publication*, Netherlands (1999)
- [2] Barolo, M., Guarise, G. B., Rienzi, S. A., Trotta, A. & Macchietto, S : "Running Batch Distillation in a Column with a Middle Vessel," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 35, No. 12, pp. 4612-4618 (1996)
- [3] Betlem, B. H. L. : "Hierarchical Control of Batch Distillation," *Thesis Enschede*, Netherlands (1996)
- [4] Cervantes, A. & Biegler, L. T. : "Large-Scale DAE Optimization Using a Simultaneous NLP Formulation," *AIChE Journal*, Vol. 44, No.5, pp. 1038-1050 (1998)
- [5] Christensen, F. M. & Jorgensen, S. B. : "Optimal Control of Binary Batch Distillation with Recycled Waste Cut," *Chem. Eng. Journal*, Vol. 34, pp. 57-64 (1987)
- [6] Coward, I. : "The Time-Optimal Problem in Binary Batch Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 22, pp. 503-516 (1967)
- [7] Cuille, P. E. & Reklaitis, G. V. : " Dynamic Simulation of Multicomponent Batch Distillation Rectification with Chemical Reactions," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 10, No. 4., pp. 389-398 (1986)
- [8] Cuthrell, J. E. & Biegler, L. T. : "On the Optimization of Differential-Algebraic Process Systems," *AIChE Journal*, Vol. 33, No. 8, pp. 1257-1270 (1987)
- [9] Cuthrell, J. E. & Biegler, L. T. : "Simultaneous Optimization and Solution Methods for Batch Reactor Control Profiles," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 13, No. 1/2, pp. 49-62 (1989)
- [10] Davidyan, A. G. & Kiva, V. N. : "Batch Distillation in a Column with a Middle Vessel," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49, No. 18, pp. 3033-3051 (1994)
- [11] Diwekar, U. M., Malik, R. K. & Madhavan, K. P. : "Optimal Reflux Rate Policy Determination for Multicomponent Batch Distillation Columns," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 11, No. 6, pp. 629-637 (1987)

- [12] Diwekar, U. M. : "Unified Approach to Solving Optimal Design Control Problems in Batch Distillation," *AIChE Journal*, Vol. 38, No. 10, pp. 1551-1563 (1992)
- [13] Duff, I. S., Erisman, A. M. & Reid, J. K. : "Direct Methods for Sparse Matrices," *Clarendon Press*, Oxford (1986)
- [14] Farhat S., Czernicki, M., Pibouleau, L. & Domenech, S. : "Optimization of Multiple-Fraction Batch Distillation by Nonlinear Programming," *AIChE Journal*, Vol. 36, No. 9, pp. 1394-1360 (1990)
- [15] Furlonge, H. I., Pantelides, C. C. & Sorensen, E. : "Optimal Operation of Multivessel Batch Distillation Column," *AIChE Journal*, Vol. 45, No. 4, pp. 781-802 (1999)
- [16] Gear, C. W. : "Differential-Algebraic Equation Index Transformations," *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, Vol. 9, No. 1, pp. 39-47 (1988)
- [17] Hasebe, S., Kurooka, T. & Hashimoto, I. : "Comparison of the Separation Performances of a Multi-Effect Batch Distillation System and a Continuous Distillation System," *Proc. of Dycord'95*, pp. 249-255, Denmark (1995)
- [18] Hasebe, S., Kurooka, T., Aziz, B. B. A. & Hashimoto, I. : "Simultaneous Separation of Light and Heavy Impurities by a Complex Batch Distillation Column," *J. of Chem. Eng. of JAPAN*, Vol. 29, No. 6, pp. 1000-1006 (1996)
- [19] Holland, C. D. : "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems," *McGraw-Hill*, U.S.A (1983)
- [20] Logsdon, J. S. & Biegler, L. T. : "Accurate Solution of Differential-Algebraic Optimization Problems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, No. 11, pp. 1628-1639 (1989)
- [21] Logsdon, J. S. & Biegler, L. T. : "Decomposition Strategies for Large-Scale Dynamic Optimization Problems," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 74, No. 4, pp. 851-864 (1992)
- [22] Logsdon, J. S. & Biegler, L. T. : "Accurate Determination of Optimal Reflux Policies for the Maximum Distillate Problem in Batch Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, pp. 692-700 (1993)
- [23] Luyben, W. L. : "Some Practical Aspects of Optimal Batch Distillation Design," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 10, No. 1, pp. 54-59 (1971)
- [24] Luyben, W. L. : "Practical Distillation Control," *Van Nostrand Reinhold*, New York (1992)
- [25] Meski, G. A., & Morari, M. : "Design and Operation of a Batch Distillation Column with a Middle Vessel," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 19, Sup., pp. S597-S602 (1995)

- [26] Mujtaba, I. M. & Macchietto : "An Optimal Recycle Policy for Multicomponent Batch Distillation," *Proc. of ESCAPE-1*, pp. S273-S280 (1988)
- [27] Mujtaba, I. M. & Macchietto, S. : "Simultaneous Optimization of Design and Operation of Multicomponent Batch Distillation Column – Single and Multiple Separation Duties," *J. Proc. Cont.*, Vol. 6, No. 1, pp. 27-36 (1996)
- [28] Pahor, B. & Kravanjya, Z. : "Optimization of Process Systems with Discontinuities," *Proc. of ADCHEM'94*, pp. 149-154, Kyoto (1994)
- [29] Robinson, C. S. & Gilliland, E. R. : "Elements of Fractional Distillation," *McGraw Hill*, New York (1950)
- [30] Ruppen, D., Bonvin, D. & Rippin, D. W. T : "Implementation of Adaptive Optimal Operation for a Semi-batch Reaction System," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 22, No. 1/2, pp. 185-199 (1997)
- [31] Schmid, C. & Biegler, L. T. : "Acceleration of Reduced Hessian Methods for Large-Scale Nonlinear Programming," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 17, No. 5/6, pp. 451-463 (1993)
- [32] Schmid, C. & Biegler, L. T. : "Quadratic Programming Methods for Reduced Hessian SQP," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 18, No. 9, pp. 817-832 (1994)
- [33] Skogestad, S., Wittgens, B., Sorensen, E. : "Multivessel Batch Distillation," *AIChE Journal*, Vol. 43, No. 4, pp. 971-978 (1997)
- [34] Sorensen, E. & Skogestad, S. : "Optimal Operating Policies of Batch Distillation," *Proc. of PSE'94*, pp. 449-456, Kyongju (1994)
- [35] Sorensen, E. & Skogestad, S. : "Comparison of Inverted and Regular Batch Distillation," *Proc. of Dycord'95*, pp. 141-146, Denmark (1995)
- [36] Storen, S. & Hertzberg, T. : "The Sequential Linear Quadratic Programming Algorithm for Solving Dynamic Optimization Problems – a review," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 19, Sup., pp. S495-S500 (1995)
- [37] Tanartkit, P. & Biegler, L. T. : "Stable Decomposition for Dynamic Optimization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, pp. 1253-1266 (1995)
- [38] Tieu, D., Cluett, W. R. & Penlidis, A. : "A Comparison of Collocation Methods for Solving Dynamic Optimization Problems," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 19, No. 4., pp. 389-398 (1995)



- [39] Treybal, R. E. : "A Simple Method of Batch Distillation," *Chemical Engineering*, Oct., pp. 95-98 (1970)
- [40] Vasantharajan, S., Viswanathan, J. & Biegler, L. T. : "Reduced Successive Quadratic Programming Implementation for Large-Scale Optimization Problems with Smaller Degrees of Freedom," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 14, No. 8, pp. 907-915 (1990)
- [41] Vasantharajan, S. & Biegler, L. T. : "Simultaneous Strategies for Optimization of Differential-Algebraic Systems with Enforcement of Error Criteria," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 14, No. 10, pp. 1083-1100 (1990)
- [42] Wittgens, B., Litto, R., Sorensen, E. & Skogestad, S. : "Total Reflux Operation of Multivessel Batch Distillation," *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 20, Sup., pp. 1041-1046 (1996)
- [43] Wittgens, B. : "Experimental Verification of Dynamics Operation of Continuous and Multivessel Batch Distillation," *PhD.-Thesis*, Norwegian Univ. of Science and Technology (1999)
- [44] 佐渡友秀夫、宮原是中 : "多成分回分蒸留計算法," 化学工学論文集, Vol. 7, No. 1, pp. 33-39 (1981)
- [45] 蒸留工学会編 : "蒸留塔に関するアンケート調査 最終報告書," 化学工学会 (1999)

## 本論文に関する著者の発表論文

- 1. 野田 賢、長谷部伸治、橋本伊織 : "2 成分分離バッチ蒸留塔の最適構造と最適操作," 化学工学論文集、第 23 巻、第 6 号、pp. 934~941 (1997) (第 2 章、第 3 章に対応)
- 2. Shinji Hasebe, Masaru Noda & Iori Hashimoto: "Optimal Operation Policy for Multi-effect Batch Distillation System," *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 21, Suppl., pp. S1221-S1226 (1997) (第 4 章に対応)
- 3. Shinji Hasebe, Masaru Noda & Iori Hashimoto: "Optimal Operation Policy for Total Reflux and Multi-effect Batch Distillation Systems," *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 23, No. 4-5, pp. 523-532 (1999) (第 4 章に対応)
- 4. Masaru Noda, Akifumi Kato, Shinji Hasebe & Iori Hashimoto: "Optimal Structure of Batch Distillation Column," *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 23, Suppl., pp. S105-S108 (1999) (第 3 章に対応)
- 5. Masaru Noda, Takashi Chida, Shinji Hasebe & Iori Hashimoto: "On-line Optimization System of Pilot Scale Multi-Effect Batch Distillation System," *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 24, Nos. 2-7, pp. 1577-1583 (2000) (第 7 章、第 6 章に対応)
- 6. Masaru Noda, Akifumi Kato, Takashi Chida, Shinji Hasebe & Iori Hashimoto: "Optimal Structure and On-line Optimal Operation of Batch Distillation Column," *Computers and Chemical Engineering* (in press) (第 7 章、第 6 章に対応)